

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**CENTRO TECNOLÓGICO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Jose Firmino Salvador

**ESTUDO DO COMPÓSITO**

**AÇO/CERAMICO**

**AISI-316L/ $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  PRODUZIDO**

**ATRAVÉS DA METALURGIA DO PÓ.**

Vitória

2019

José Firmino Salvador

**ESTUDO DO COMPÓSITO AÇO/CERAMICO**  
**AISI-316L/Sr<sub>1,8</sub>Y<sub>0,2</sub>CrReO<sub>6</sub> PRODUZIDO ATRAVÉS DA**  
**METALURGIA DO PÓ.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, na área de concentração de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.

Co-orientador:

Vitória

2019

## RESUMO

O trabalho descrito aqui investiga a sinterização do compósito aço/cerâmico AISI-316L/ $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  (316L/SYCRO) produzido através da metalurgia do pó. O objetivo foi produzir um material possível de ser utilizado em manufatura aditiva com características estruturalmente resistente a impactos, a corrosão e com propriedades magnéticas. O aço AISI 316L é um material resistente à corrosão, porém não magnético. A cerâmica  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  (SYCRO), apresenta propriedade magnética até temperatura de  $T_c \sim 360^\circ\text{C}$  ( $\sim 640$  K). O aço 316L na forma de pó (90%) foi misturado com 10% em massa de pó de SYCRO. A mistura foi homogeneizada em um moinho de bolas em baixa temperatura ( $\sim 77$  K). O pó da mistura final obtida foi compactado na forma de cilindros, selado à vácuo em uma ampola de quartzo e submetido a tratamento térmico para sinterização. Como referência comparativa, amostras do aço 316L foram sinterizadas de forma similar sem a cerâmica SYCRO. As amostras obtidas foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração e raios X (DRX), microtomografia computadorizada de raios X ( $\mu\text{CT}$ ), susceptibilidade magnética e ensaio de compressão mecânica. O compósito 316L/SYCRO apresentou magnetismo similar à cerâmica SYCRO e comportamento mecânico diferente da amostra sinterizada de 316L. Com este trabalho ficou demonstrado ser possível produzir compósitos aço/cerâmicos magnéticos com teores controláveis.

Palavras-chave: Compósito, AISI 316L, Perovskita Dupla, Magnetismo.

## ABSTRACT

This work studies the sintering of a steel/ceramic composite with stainless steel AISI 316L and  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$  double perovskite (316L/SYCRO) by powder metallurgy. The goal was to produce a material that could be used in additive manufacture with structural impact, corrosion and magnetic properties. AISI 316L stainless steel is a corrosion resistant material, but not magnetic.  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$  (SYCRO) ceramic shows magnetic propriety until  $\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\sim 640\text{ K}$ ). 90% of 316L powder was mixed with 10% of SYCRO powder. The mixture was homogenized in a ball milling at low temperature ( $\sim 77\text{ K}$ ). The obtained powder was compacted in cylindrical forms, sealed in a evacuated quartzo tube and submitted to termal treatment for sintering. As a comparative standard, samples of 316L powder were sintered as the similar way of 316L/SYCRO samples. The sintered samples were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Powder Diffraction (XRD), X-ray Computed Microtomography, Magnetic Susceptibility and Mechanical Compression test. The 316L/SYCRO composite showed a similar magnetism of SYCRO ceramic and a diferente mechanical behavior of sintered 316L sample. Taken into account this work it was demonstrated that it is possible to produce steel/ceramic composites with controllable contents.

*Key-words:* Composite, AISI 316L, Double Perovskite, Magnetism.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura da perovskita BaTiO <sub>3</sub> , do tipo ABO <sub>3</sub> , onde o sítio A é ocupado pelo Bário e sítio B pelo Titânio.....	16
Figura 2.2 - Esquema de uma perovskita dupla que têm a fórmula geral de A <sub>2</sub> BB'O <sub>6</sub> . Onde A, B, B' e O são as esferas verde, azul, cinza e vermelha, respectivamente. ....	18
Figura 2.3 - Representação das estruturas esquemáticas de (a) Sr <sub>2</sub> CrReO <sub>6</sub> e (b) Sr <sub>1,8</sub> Y <sub>0,2</sub> CrReO <sub>6</sub> . Vista da célula unitária ao longo da direção cristalográfica correspondente a um eixo a ou b pseudocúbico. O octaedro azul representa CrO <sub>6</sub> e os octaedros cinzentos representam ReO <sub>6</sub> ; as rotações do octaedro em direções opostas ao longo do eixo de visualização podem ser vistas. (c) Sr <sub>2</sub> CrReO <sub>6</sub> e (d) Sr <sub>1,8</sub> Y <sub>0,2</sub> CrReO <sub>6</sub> .	20
Figura 2.4 – Curvas de susceptibilidade magnética a.c. em função da temperatura, no sentido de aquecimento, dos compostos Sr <sub>2</sub> CrReO <sub>6</sub> (círculos vermelhos) e Sr <sub>1,8</sub> Y <sub>0,2</sub> CrReO <sub>6</sub> (quadrados pretos) . Inserido - Curvas de susceptibilidade magnética a.c. em função da temperatura, no sentido de resfriamento, dos compostos Sr <sub>2</sub> CrReO <sub>6</sub> (círculos vermelhos) e Sr <sub>1,8</sub> Y <sub>0,2</sub> CrReO <sub>6</sub> (quadrados pretos). Adaptado de [46]. ....	21
Figura 2.5 - Representação de um misturador de pó industrial em Y. ....	26
Figura 2.6 - Representação esquemática de obtenção de sinterização de pós. ....	26
Figura 2.7 - Representação esquemática da organização de combinações de tipos de compósitos usuais, quanto a natureza química. Adaptado de [56]. ....	27
Figura 3.1 - Desenho esquemático da coluna do MEV, onde temos bombas de vácuo mostrados os diversos componentes. Fonte [62]. ....	29
Figura 3.2 - esquema de feixe de elétrons incidindo sobre a superfície do material gerando secundários e retro espalhados, de forma simplificada, onde temos o formato de gota. Fonte [68]. ....	31
Figura 3.3 – Representação esquemática das zonas de geração de elétrons e raios X na gota característica. ....	32
Figura 3.4 - Representação esquemática regiões da gota e respectivas emissões, onde temos elétrons secundários (SE), elétrons retro espalhados (BSE), raios X característico e fluorescência de raios X. ....	32
Figura 3.5 - Esquema de funcionamento de um equipamento de Difração de raios X. .	33

Figura 3.6 - Esquematização do raios X sendo difratados pelos planos A-A' e B-B'. Fonte [54]. .....	34
Figura 3.7 – Representação das tensões mecânicas que causam deslocamentos em $2\theta$ nos picos do difratograma.....	36
Figura 3.8 – Representação esquemática do princípio de funcionamento e componentes básicos do $\mu$ CT, indicando o tubo de raios X, posicionamento da amostra de compósito no sistema de rotação na câmara de irradiação, intensificador de imagem e projeção da imagem da estrutura anatômica coletada em câmera CCD. ....	37
Figura 3.9 -Fatias ( <i>slices</i> ) de amostra sendo projetada a imagem e sendo adquirida por um ao sensor de imagem sensível a raios X. Adaptado de [71]. ....	39
Figura 3.10 - exemplificação de um ponto sendo coletado que pertence a uma fatia da amostra sendo analisada. ....	40
Figura 3.11 – Analise de defeitos a para da reconstrução de imagens gerados pelo $\mu$ TC. Fonte [72]. ....	40
Figura 3.12 – representação gráfica do campo aplicado H versus magnetização M de materiais duros e moles, onde a área interior ao ciclo representa energia dissipada. Adaptado de [73]. ....	42
Figura 3.13 - Esquema que representa um ensaio de compressão: o corpo-de-prova é posicionado entre placas.....	44
Figura 3.14 - Esquema que representa um ensaio de compressão: o corpo-de-prova é posicionado entre placas, superior e inferior. ....	44
Figura 3.15 – Corpo de prova (CDP) sofrendo deformação elástica após carga aplicada, em seguida, retirado a carga ocorrendo recuperação total da deformação.....	45
Figura 3.16 – deformação plástica ( $\Delta L_p$ ) em corpo de prova após aplicado carga de compressão. ....	45
Figura 4.1 – Esquema gráfico do processo de produção de pós metálicos para sinterização. ....	48
Figura 4.2 - Foto no MEV do pó de aço AISI 316L como recebido.....	48
Figura 4.3 – Tamanho de grãos de perovskita SYCRO em torno $1\mu\text{m}$ , agregados, visualizado no MEV.....	49

Figura 4.4 - Difratoograma do pó da perovskita produzida SYCRO.....	49
Figura 4.5 - Mistura homogênea precursora do compósito compactada envolta em uma folha de tântalo e selada à vácuo em tubo de quartzo, pronta para inserção em forno e tratamento térmico.....	50
Figura 4.6 – Tratamento térmico realizado para síntese do compósito. O patamar em 450 °C foi realizada para remoção de umidade, o patamar em 850 °C para a absorção de gases pela folha de tântalo e o último patamar em 1020 °C para a sinterização do compósito. ....	51
Figura 4.7 – Fotos do difratômetro de raios X Bruker, modelo D8 Advance. Fonte: Publicidade Bruker [82].....	51
Figura 4.8 - Foto do enrolamento primário, ao centro, e enrolamentos secundário laterais, onde entre os espaços vazios entre os enrolamentos primários e secundários o corpo de prova é inserido para realização de medições.....	52
Figura 4.9 – Esquema gráfico da composição do susceptômetro mostrado na Figura 4.8 em visão de corte transversal. A figura mostra o tubo onde a amostra é inserida, a bobina primária de indução do campo AC, as bobinas secundárias, o resistor para aquecimento e sensor termopar. ....	53
Figura 5.1 – Representação visual da $\mu$ TC da amostra 316L/SYCRO. (a) Visão externa da amostra representando a matriz de aço 316L. (b) Forma, tamanho e distribuição de poros fechados e/ou trincas observados. (c) Forma, tamanho e distribuição de poros fechados e/ou trincas (amarelo) e partículas de SYCRO. (d) Forma, tamanho e distribuição das partículas de SYCRO. (e) Distribuição das partículas de SYCRO por tamanho (cores diferentes).....	55
Figura 5.2 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 316L/SYCRO. (a) Imagem de elétrons secundários em 500 X. (b) Imagem de elétrons retroespalhados em 500 X. (c) Mapa de espectroscopia de energia dispersiva em 500 X e espectro de dispersão (d).....	57
Figura 5.3 - Imagem de elétrons retroespalhados em 500 X (a) com aproximação em 3000 X da região indicada com seta (vermelha) (b). EDS em linha da região aproximada (c) do ponto A ao ponto B. O ponto C em destaque representa a fronteira entre o grão de aço 316L e o grão da perovskita SYCRO. (d) Gráfico de dispersão em função da	

distância percorrida pela linha. Os pontos A, B e C são os pontos destacados na Figura (c).....	58
Figura 5.4 – Difratoograma de difração de raios X com análise pelo método numérico de Rietveld do composto 316L em forma de bulk. Os círculos abertos (vermelho) representam os dados experimentais, a linha sólida (preta) representa a curva ajustada pelo método de Rietveld, os traços (vermelho) abaixo da linha representa os planos cristalográficos e a linha sólida (azul) abaixo representa a diferença entre os dados experimentais e a curva ajustada. ....	59
Figura 5.5 – Difratoograma de difração de raios X com análise pelo método numérico de Rietveld do composto 316L/SYCRO em forma de bulk. Os círculos abertos (vermelho) representam os dados experimentais, a linha sólida (preta) representa a curva ajustada pelo método de Rietveld, os traços (vermelho) abaixo da linha representa os planos cristalográficos e a linha sólida (azul) abaixo representa a diferença entre os dados experimentais e a curva ajustada. ....	59
Figura 5.6 – Medida susceptibilidade magnética c.a. com variação de temperatura. O campo aplicado foi de 1000 Oe. ....	60
Figura 5.7 – fotos montadas lado a lado após ensaio de compressão, sendo a amostra da esquerda a amostra 316L/SYCRO, e à direita a foto da amostra de referência 316L após ensaio de compressão. ....	63
Figura 5.8 - Resultado do ensaio de compressão no equipamento EMIC (força x deformação) com o ajuste linear para a região abaixo de 5% de deformação. A carga máxima aplicada em ambos os corpos de prova foram idênticas ( $F_{max}=11600$ N). ....	63
Figura 5.9 - Resultado do ensaio de compressão no equipamento EMIC (força x deformação) com o ajuste linear para a região acima de 5% de deformação. A carga máxima aplicada em ambos os corpos de prova foram idênticas ( $F_{max}=11600$ N). ....	64
Figura 5.10 – Modelo de esponja ajustado para as amostras de 316L e 316L/SYCRO. ....	66



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - composição química em Peso% (todos os valores são máximos, a menos que seja indicado um intervalo) [47]. .....	22
Tabela 2.2 - Propriedades físicas do aço 316L [48]. .....	23
Tabela 2.3 - Propriedades físicas de expansão linear [48]. .....	23
Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas do aço AISI 316 e 316L segundo as normas ASTM A 240 e ASME SA-240. [48]. .....	24
Tabela 3.1 - Notação padrão para ensaios de compressão mecânica. ....	45
Tabela 5.1 – Massa, diâmetros médios, densidade aparente e densidade teórica das amostras 316L e 316L/SYCRO. Os valores em parênteses representam as incertezas na última casa decimal. ....	54
Tabela 5.2 – Resumo dos parâmetros utilizados e resultados encontrados para poros fechados, trincas e partículas de SYCRO através de $\mu$ TC no composto 316L/SYCRO. ....	56
Tabela 5.3 – Parâmetro de rede $a$ , volume e porcentagem da fase de AISI 316L nos compostos 316L e 316L/SYCRO .....	58

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{CuK}_\alpha$  - radiação característica do alvo de cromo produzida pela transição do elétron do nível atômico L para o K.

in – Polegadas

ft – Pé (*Foot*)

lb – Libra (Massa)

psi – libra-força por polegada quadrada (*pound force per square inch*)

$\lambda$  - comprimento de onda

$\theta$  - ângulo de Bragg

$\sigma_{\phi\psi}$  – vetor tensão normal

E - módulo de elasticidade

$d_{hkl}$  - espaçamento interplanar

V - fração volumétrica.

$\rho$  - Densidade

$\beta$  - largura a meia altura do pico de difração amostral

D - tamanho da partícula

$\gamma$  - fase austenita

$\delta$  - fase ferrita

$\alpha$  - fase alfa linha

SCRO – Perovskita Dupla  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$

SYCRO – Perovskita Dupla  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$

# SUMÁRIO

RESUMO .....	3
ABSTRACT .....	4
LISTA DE FIGURAS .....	5
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE SÍMBOLOS .....	10
SUMÁRIO.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. ESTRUTURAS PEROVSKITA .....	16
2.2. PEROVSKITA DUPLA.....	17
2.3. PEROVSKITA DUPLA $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ .....	19
2.5. METALURGIA DO PÓ - SINTERIZAÇÃO .....	24
2.6. MATERIAIS COMPÓSITOS.....	27
2.6.1. COMPÓSITO METAL CERÂMICO .....	28
3. METODOLOGIA.....	29
3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	29
3.2. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	32
3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	33
3.4. MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X ( $\mu\text{CT}$ ).....	36

3.5.	MEDIDAS MAGNÉTICAS .....	41
3.5.1.	MAGNETIZAÇÃO .....	41
3.5.2.	SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA .....	42
3.6.	ENSAIO DE COMPRESSÃO - EMIC .....	43
4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	46
4.1.	PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO AISI-316L/Sr <sub>1,8</sub> Y <sub>0,2</sub> CrReO <sub>6</sub> .....	47
4.2.	MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	51
4.3.	MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA .....	52
4.4.	MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X .....	53
4.5.	MEDIDAS DE COMPRESSÃO MECÂNICA .....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	54
5.1.	SÍNTESE .....	54
5.2.	μTC .....	54
5.3.	MEV E EDS .....	56
5.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	58
5.5.	SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA .....	60
5.6.	RESULTADOS DE ENSAIO DE COMPRESSÃO .....	62
6.	CONCLUSÃO .....	68
	TRABALHOS PUBLICADOS ENTRE 2016-2019 .....	70
	REFERÊNCIAS .....	73

## 1. INTRODUÇÃO

Nas aplicações mais diversas da engenharia, propriedades exclusivas como resistência mecânica, condutividade, resistência química, propriedades magnéticas, resistência térmica, entre outras são responsáveis pelo seu valor nas aplicações industriais mais diversas.

Recentemente, muitos esforços são feitos para reduzir custos de produção de materiais diversos que combinam propriedades como, por exemplo: películas protetoras, filmes finos e compósitos [1,2]. Dessa forma, combinando materiais diversos na superfície ou no volume (bulk) a fim de obter propriedades específicas em locais específicos, onde a propriedade de interesse for solicitada, reduzindo assim a demanda de material de alto custo e melhorando as propriedades de interesse. Como exemplo, poderíamos ter um tubo de aço carbono protegido internamente por nitreto de titânio desempenhando a função de proteção química no caso de tubulação de petróleo onde temos agentes de corrosão, ou seja, neste caso temos a função estrutural e química, e com baixo custo [1,2,3]. No caso de propriedades volumétricas, um exemplo é elemento magnético imerso numa matriz não magnética de forma a controlar a permeabilidade magnética total, ou obter gradientes magnéticos pela concentração de grão [3,4].

Com a tecnologia de metalurgia do pó temos a possibilidades de combinar diversas características e propriedades micro e nano estruturais em termos da engenharia das propriedades: físicas, mecânicas, elétricas, químicas, óticas e térmicas.

Atualmente, com o avanço de impressoras 3D, podemos combinar micro grãos de forma a obter propriedades diversas locais em função do tamanho de grão com custos competitivos para o mercado de peças mais diversas, uma vez que, materiais relativamente caros serão inseridos dentro de uma matriz relativamente barata desempenhando funções similares com menor custo [1], [2].

Neste sentido, a tecnologia do pó associada à manufatura aditiva pode ser uma grande ferramenta para programar múltiplas funções em uma mesma manufatura. A ideia é inserir propriedades funcionais diversas dentro de uma mesma matriz.

Para facilitar a compreensão, pode-se imaginar um matriz de material inox com comportamento paramagnético onde desejamos torna-lo ferromagnético sem perder sua

propriedade inoxidável. De forma análoga, peças produzidas com esses compósitos na manufatura de componentes mecânicos podem ter mais funções que as usuais hoje em dia. Isto é, podemos compor peças com perfil de propriedades programável através da tecnologia de manufatura aditiva [3] (impressão 3D) aplicada a metais a partir de uma sinterização local, onde grão fundido adere ao restante da estrutura já produzida, somando grão a grão à estrutura a ser confeccionada, de forma simples, barata, reproduzível.

Para atender as possibilidades de demandas futuras de novas propriedades de materiais, é necessário estudar as interações entre grãos diversos, no intuito de serem processados pela tecnologia de manufatura aditiva, que atualmente estão em franco processo de expansão tecnológica [3]. Uma possibilidade de aplicações que possuem grande interesse comercial são os compósitos cerâmicos de matriz metálica. Entretanto, estes podem apresentar alguns problemas, por exemplo, diferença de dilatação, como trincas ou aderência ineficiente. Por outro lado, tensões mecânicas podem ser geradas, em torno de um grão do cerâmico, de forma a se obter propriedades de interesse em temperaturas elevadas, por exemplo, alterações de propriedades de um material sob tensão mecânica a partir da diferença de dilatação.

Materiais cerâmicos, como as perovskitas, apresentam mudança de propriedades estruturais sob tensão, por exemplo, deslocamento da temperatura de ordenamento magnético ( $T_C$ ) para temperaturas maiores, mudanças de estado eletrônico, magneto constrição, entre outras alterações. Estas mudanças na estrutura da cerâmica podem ser acionadas por tensões aplicadas localmente pela matriz do compósito de forma a imitar uma tensão de compressão externa.

Podemos imaginar, nesta sequência, construir uma estrutura multifuncional com funções mecânicas, magnética e química que poderão ser obtidos por impressoras 3D, aumentando as funções e baixando os custos de produção. Isto significa, em outras palavras, que sistemas tradicionais de produção podem sofrer uma redefinição, pois a manufatura aditiva produz peças mecânicas com custo competitivo e maior eficiência, produzindo uma grande variedade de geometrias de peças e complexidade não antes possíveis [1,2,3,4].

Com as recentes inovações nos processos de fabricação de impressoras 3D metálicas, torna-se viável confeccionar através da tecnologia do pó, onde se podem combinar diversos materiais produzindo canais, planos, ou regiões com propriedades específicas. Usualmente, é colocada uma camada fina do pó do material a ser confeccionado e a partir de um laser de alta potência,

se aciona o processo de “fundição” do pó camada sobre camada, de forma a compor uma estrutura sólida, essas técnicas são conhecidas como *Selective Laser Melting* (SLS) e *Direct Metal Laser Sintering* (DMLS) [3] [4] [5] [6] [7]. Da mesma forma, é possível utilizar pós de diferentes materiais no processo, de forma a compor uma estrutura 3D de materiais com propriedades distintas. Para tanto, é necessário o estudo do comportamento dessas interações entre os materiais, a fim de obter novas propriedades e/ou, evitar possíveis danos infortúnios.

Neste trabalho, adicionamos a um aço de baixo teor de carbono e não ferromagnético uma cerâmica magnética. O estudo visou avaliar a possibilidade de aplicação deste método em aço de baixo teor de carbono, pois o carbono poderia afetar a estrutura da perovskita, por ser intersticial. Neste trabalho usamos o aço 316L como matriz e como cerâmico utilizamos a perovskita  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  que apresenta propriedades magnéticas até  $\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\sim 640\text{K}$ ).

O objetivo principal da Tese de Doutorado foi o estudo de um compósito, que utilizou uma perovskita dupla já desenvolvida, com características magnéticas e uma matriz de aço inoxidável 316L por meio da tecnologia de metalurgia do pó. O processo de sinterização, a distribuição espacial, comportamento magnéticos com a temperatura e o comportamento mecânico são objetos de interesse aqui, no sentido de viabilizar aplicações da perovskita dupla  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  (SYCRO) através de um compósito sinterizado com matriz metálica de aço inoxidável 316L.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As ciências ligadas à engenharia buscam novas possibilidades de aplicações em vários ramos, envolvendo vários segmentos da engenharia. A possibilidade de combinar materiais produzindo compósitos resulta em muitas aplicações inovadoras, pois podemos combinar várias propriedades de vários materiais com características diferenciadas, de forma a poder substituir peças atuais com novas e mais funções, como por exemplo: ser magnético, resistente a corrosão e maleável.

### 2.1. ESTRUTURAS PEROVSKITA

Um das maiores descobertas para a engenharia dos materiais foi a nano estrutura perovskita  $\text{CaTiO}_3$  determinada por Gustav Rouse em 1839. No entanto, a estrutura foi batizada em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski [8]. Desde então, o nome perovskita tem sido usado para classificar um conjunto de materiais que têm fórmula química do tipo  $\text{ABX}_3$ , na qual os íons do sítio B são coordenados (rodeados) por um octaedro de íons do sítio X.

Uma subclasse desses materiais é conhecida como família das perovskitas que são os compostos com fórmula química  $\text{ABO}_3$ , nos quais os cátions do sítio B são metais de transição e os íons do sítio X são oxigênios.

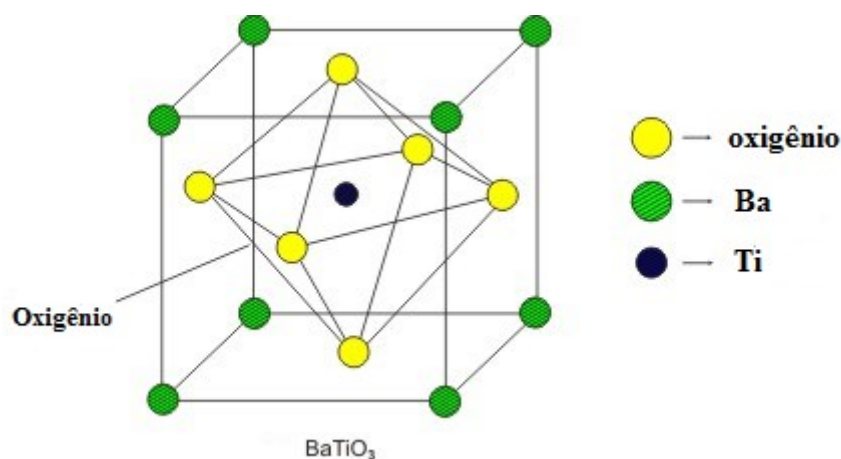


Figura 2.1 - Estrutura da perovskita  $\text{BaTiO}_3$ , do tipo  $\text{ABO}_3$ , onde o sítio A é ocupado pelo Bário e sítio B pelo Titânio.

As perovskitas  $\text{ABO}_3$  foram denominadas óxidos inorgânicos mutáveis devido à grande flexibilidade de sua estrutura cristalina [9]. Muitos óxidos inorgânicos diferentes podem ser combinados distorcendo os tamanhos relativos dos íons A e B que formam a perovskita  $\text{ABO}_3$ , isto possibilita a flexibilidade da estrutura cristalina da perovskita  $\text{ABO}_3$  e sua



capacidade de acomodar uma grande variedade de cátions com diferentes raios iônicos e estados de oxidação em locais A e B, como consequência há uma grande variedade de compostos de perovskita com propriedades físicas. A perovskita  $ABO_3$  ideal cristaliza em estrutura cúbica e consiste de octaedros  $BO_6$  conectados entre si compartilhando oxigênio, no vértice, e os cátions A ocupam os 12 locais de coordenação que circundam oito octaedros  $BO_6$ , como mostrado na Figura 2.1. Então, o raio iônico do íon A é maior que o do íon B e a presença dos sítios de cátions de raios diferentes permite uma ampla combinação de óxidos do tipo perovskita.

Nas últimas décadas, perovskitas de metais de transição foram investigadas teoricamente e experimentalmente, devido às suas propriedades físicas únicas. Temos  $BaTiO_3$  que é ferroelétrico [10], multiferróica  $BiFeO_3$  que é multiferróica [11],  $SrRu_{1-x}Cr_xO_3$  que apresenta alta temperatura de Curie ( $T_C$ ) [12] e condutor tipo p [13]. Esse interesse é devido as possíveis aplicações, por exemplo, magnetorresistência colossal (*CMR*) em  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  [14], sensores magnéticos e dispositivos de memória em cabeçotes de leitura em  $SrTiO_3$  [15] [16], eletrólitos em células de combustível de óxido sólido (*SOFC*) em  $BaCeO_3$  dopada com Y [17], célula de combustível condutora de prótons (*PCFC*) em  $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3\alpha}$  [18], etc.

Muitos tipos diferentes de distorções da estrutura cristalina podem ocorrer devido à flexibilidade dos ângulos de ligação dentro da estrutura de perovskita ideal [19]. Uma ampla variedade de novos materiais funcionais e conceitos de dispositivos podem ser visualizados através da compreensão fundamental das relações entre a compatibilidade estrutural e química, estabilidade térmica, solubilidade sólida e tensão da rede.

As células solares de perovskita são conhecidas por seu alto desempenho e facilidade de síntese [20]. As células solares de perovskita (PSCs) são tecnologias muito promissoras em escala de laboratório para fornecer eletricidade solar barata e, mostrando assim, um exemplo de como esta pesquisa em perovskitas pode continuar melhorando as perspectivas de novas tecnologias para o futuro, substituindo produtos convencionais e abrindo outras possibilidades inovadoras.

## 2.2. PEROVSKITA DUPLA

As perovskitas duplas ordenadas possuem fórmula do tipo  $A_2BB'O_6$  (Figura 2.2), onde o sítio A é ocupado geralmente por um elemento alcalino ou alcalino terroso, B e B' geralmente ocupados por um metal de transição. Esses compostos são interessantes por causa de suas

propriedades magnéticas, principalmente efeitos como magnetorresistência colossal descoberta no composto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  por Kobayashi *et al.* [21].

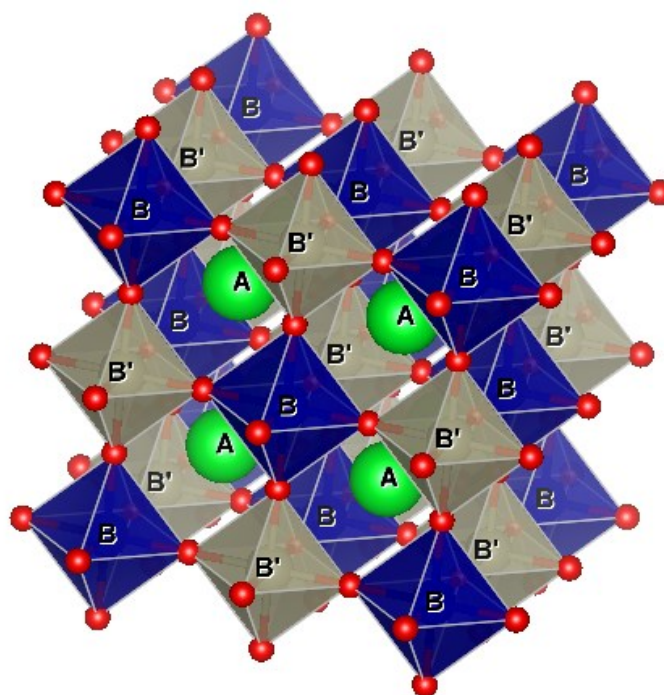


Figura 2.2 - Esquema de uma perovskita dupla que têm a fórmula geral de  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ . Onde A, B, B' e O são as esferas verde, azul, cinza e vermelha, respectivamente.

Hossain *et al.* [22] em seu trabalho apresentou uma revisão sobre aplicação e as inúmeras propriedades exibidas pelas perovskita duplas, que são considerados como uma classe material de muito interesse, devido a suas inúmeras propriedades químicas e físicas fundamentais, como estruturas eletrônicas que vão do isolamento à condutividade elétrica metálica, semi-metálica, polarizada [21] [23], supercondutividade [24], ordenamentos magnéticos variando de antiferromagnético para ferri e ferromagnético [25] [26], frustração magnética sem ordem aparente de longo alcance [27] [28], deslocamentos atômicos ferroicos [29], alta magnetoresistencia [30], condutividade iônica [31], propriedades catalíticas [32] e algumas propriedades combinadas recentemente surgidas como multiferroicidade [33] .

Os magnetos-resistentes são uma classe de materiais que podem ter grande interesse no desenvolvimento de aplicações práticas [34]. A descoberta da magnetoresistência gigante em dispositivos mecânicos metálicos gerou uma nova ciência, a spintrônica (ou eletrônica de spin). Magnetorresistência foi a origem da reconstrução de sensores magnéticos a base de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [35] .

Uma grande restrição de aplicações deste tipo de material  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [35] é a rápida diminuição de sua magnetorresistência com a temperatura. Esta magnetorresistência torna-se zero na sua temperatura de Curie em torno de 360 K. As perovskitas duplas são geralmente materiais com um  $T_c$  mais alto.

Algumas perovskitas duplas mostram temperaturas Curie muito altas em comparação com perovskitas simples, como  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  ( $T_c=635$  K) [36] [37] e  $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$  com ( $T_c = 725\text{K}$ ) [38] [39], o que as tornam candidatas com grande potencial para aplicações em spintrônica. A perovskita dupla  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  é um material ferrimagnético que se distingue pela alta temperatura de Curie  $T_c = 635$  K. Rhazouani *et al.* [40] mostraram as diferentes maneiras que este composto pode se comportar em relação aos acoplamentos de interação e campos cristalinos que prevalecem no sistema. Foi relatado no estudo diferentes diagramas de fases, primeiramente em relação aos acoplamentos de troca presentes no modelo adotado, e em segundo lugar, em relação aos campos cristalinos de Cr e Re.

### 2.3. PEROVSKITA DUPLA $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$

A perovskita dupla  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  (SCRO) foi apresentado inicialmente em 2002 por Kato *et al.* [36] e posteriormente pelo mesmo autor em 2004 [41]. O composto foi caracterizado com uma simetria cristalina Ortorrômbica ( $I4/m$ ), um desordenamento de 34% entre os íons Cr e Re no sítio B, caráter semi-metálico e ferromagnetismo em temperatura ambiente ( $T_c=635$  K).

Outros autores estudaram posteriormente neste composto a dopagem parcial ou total do sítio A (Sr) por Lantanídeos [42] [43] [44] [45]. Nenhum estudo posterior nesse composto resultou em uma melhora no magnetismo. Entretanto, Orlando *et al.* [46], conseguiram um aumento significativo da magnetização desse composto com a substituição parcial do Sr por Y, resultando no composto  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  (SYCRO).

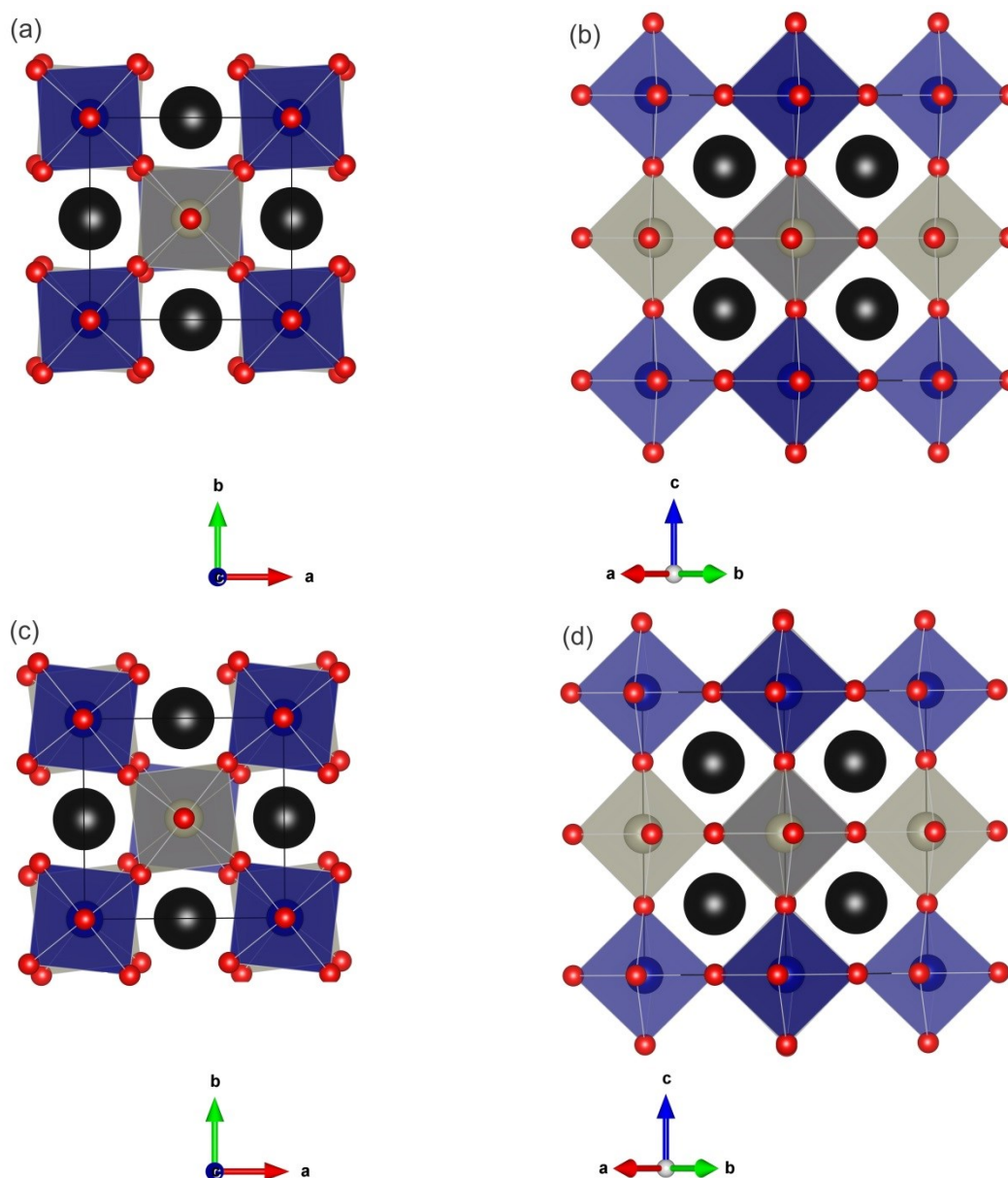


Figura 2.3 - Representação das estruturas esquemáticas de (a)  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  e (b)  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$ . Vista da célula unitária ao longo da direção cristalográfica correspondente a um eixo a ou b pseudocúbico. O octaedro azul representa  $\text{CrO}_6$  e os octaedros cinzentos representam  $\text{ReO}_6$ ; as rotações do octaedro em direções opostas ao longo do eixo de visualização podem ser vistas. (c)  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  e (d)  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$ .

A perovskita dupla SYCRO apresentou mesma simetria cristalina do composto SCRO. Entretanto, com a pequena dopagem do Y o SYCRO apresentou uma distorção da rede, observada através difração de raios X e refinamento pelo método Rietveld. Representações gráficas da rede cristalina desses compostos são mostradas na Figura 2.3, onde é possível observar um giro dos octaedros de Cr e Re em sentido contrário com a dopagem. Essa distorção da rede cristalina é sugerida pelos autores como uma das causas responsáveis pelo aumento de 10% na magnetização do composto SYCRO. Na Figura 2.4 apresenta-se a magnetização do composto em função da temperatura.

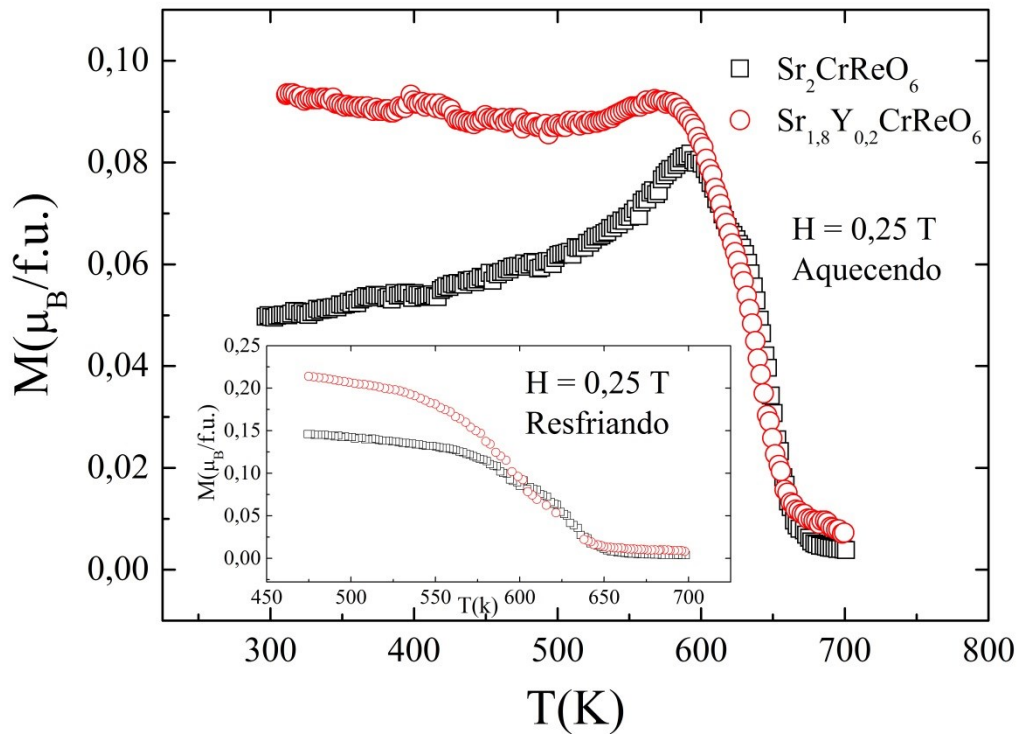


Figura 2.4 – Curvas de susceptibilidade magnética a.c. em função da temperatura, no sentido de aquecimento, dos compostos  $Sr_2CrReO_6$  (círculos vermelhos) e  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$  (quadrados pretos). Inserido - Curvas de susceptibilidade magnética a.c. em função da temperatura, no sentido de resfriamento, dos compostos  $Sr_2CrReO_6$  (círculos vermelhos) e  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$  (quadrados pretos). Adaptado de [46].

Pode ser observada que para o mesmo campo aplicado, numa mesma temperatura, a magnetização do composto dopado SYCRO apresenta maior valor do que o composto não dopado SCRO. A interpretação dada a este gráfico, considerando baixo valor do campo aplicado é de que os momentos magnéticos majoritários associados ao cromo interagem menos com a rede. Essa redução da interação do momento magnético de cada átomo de cromo com a rede facilita a interação com um campo externo de baixo valor (magneticamente mais “mole” que a amostra não dopada).

#### AÇO 316L

A liga AISI 316/316L é um aço inoxidável austenítico cromo-níquel-molibdênio desenvolvido para proporcionar maior resistência à corrosão em relação à liga AISI 304/304L. É utilizado, por exemplo, em fluxos de processo contendo cloretos ou halogenetos. A adição de molibdênio melhora as características gerais resistência à corrosão e ataques de cloreto e a presença de Ni estabiliza a fase austenítica.

Por ser um aço austenítico, não apresenta resposta magnética na condição recozida, mas pode tornar-se ligeiramente magnético como resultado de trabalho a frio ou soldagem. E isso poder gerar alguns desvios nas medidas de susceptibilidade magnética. Além disso, este aço também proporciona maior fluência, mais resistência à ruptura e maior resistência à tração em temperaturas elevadas. É bastante dúctil, se forma facilmente e possui boa soldagem, além de possuir excelente resistência a temperaturas criogênicas. Operações de trabalho a frio aumentam a dureza da liga, porém pode deixá-la ligeiramente magnética.

Tabela 2.1 - composição química em Peso% (todos os valores são máximos, a menos que seja indicado um intervalo) [47].

<b>Elemento</b>	<b>316</b>	<b>316L</b>
<b>Cromo</b>	16,0min-18,0 max	16.0min-18.0 max
<b>Níquel</b>	10.0min-14.0 max	10.0min-14.0 max
<b>Molibdênio</b>	2.0min-3.0 max	2.0min-3.0 max
<b>Carbono</b>	0.08	0.03
<b>Manganes</b>	2.00	2.00
<b>Fosforo</b>	0.045	0.045
<b>Enxofre</b>	0.03	0,03
<b>Silício</b>	0.75	0.75
<b>Nitrogênio</b>	0.1	0.1
<b>Ferro</b>	complemento	complemento

É comum para o aço 316L ser certificado duplo como 316 e 316L. A química de baixo teor de carbono de 316L (<0.03%) combinada com uma adição de nitrogênio intersticial permite que 316L atenda as propriedades mecânicas de 316. Na Tabela 2.1 são descritos a composição química que caracteriza o aço AISI 316/316L e na Tabela 2.2 é mostrado suas propriedades físicas.

Devido à presença de Cr e Mo, o AISI 316/316L é resistente à corrosão atmosférica, bem como a ambientes moderadamente oxidantes e redutores. Na maioria dos casos, a resistência à corrosão das ligas 316 e 316L será aproximadamente igual em ambientes mais corrosivos. No entanto, em ambientes suficientemente corrosivos, para se evitar a corrosão intergranular que pode ocorrer em regiões de soldas e zonas afetadas pelo calor, a liga 316L deve ser utilizada devido ao seu baixo teor de carbono.

Tabela 2.2 - Propriedades físicas do aço 316L [48].

Densidade	0,285 lbs/in <sup>3</sup> = 7,90 g/cm <sup>3</sup>
Módulos de elasticidade	29,0x10 <sup>6</sup> psi = 200 GPa
Intervalo de fusão	2450-2630 °F= 1390-1440 °C
Calor específico	0,11 BTU/lb-°F (32-212 °F) =450 J/kg-K (0-100 °C)
Condução térmica 212 ° F (100 °C)	10,1 BTU / h.ft <sup>2</sup> .°F = 14,6 W/m.K
Resistividade elétrica	29,1 μΩ/in a 68 °F = 74 μΩ /cm a 20 °C

O aço AISI 316L apresenta resistência ao ataque intergranular com qualquer espessura na condição de soldado ou com curtos períodos de exposição na faixa de temperaturas de 427-826 °C. Quando os vasos requerem tratamento para aliviar o estresse, tratamentos curtos dentro desses limites podem ser empregados sem afetar a resistência à corrosão normal do metal. Refrigeração acelerada de temperaturas mais altas para os graus “L” não é necessário quando as seções muito pesadas ou volumosas tiverem sido recozidas. Embora o aquecimento de curta duração encontrado durante a soldagem ou alívio de tensão não produza suscetibilidade à corrosão intergranular, deve-se notar que a exposição contínua ou prolongada na faixa de temperatura de 427-816 °C pode ser prejudicial deste ponto de vista para a liga 316L. As propriedades de expansão linear é mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Propriedades físicas de expansão linear [48].

Faixa (° C)	cm/cm
20-100	16,6x10 <sup>-6</sup>
20-500	18,2x10 <sup>-6</sup>
20-1000	19,2x10 <sup>-6</sup>

Por possuir alta biocompatibilidade, o 316/316L é o material mais usado na fabricação de implantes ortopédicos temporários e permanentes, tais como pinos, juntas, placas de fixação, parafusos e hastes intramedulares para correção de ossaturas fraturada e também muito utilizada para fabricação de bijuterias [49]. A relação custo-benefício dessa liga quando comparado a outros materiais como as ligas de titânio e cobalto, permite vantagens competitivas na confecção de itens biocompatíveis. Entretanto, a presença de Ni pode levar a processos alérgicos. Esse problema pode ser contornado com a inclusão de nitrogênio na liga com o fim de diminuir parcialmente ou totalmente a presença de níquel no aço [50].

Suas aplicações abrangem vários segmentos comerciais como:

- Processamento químico e petroquímico - vasos sob pressão, tanques, trocadores de calor, sistemas de tubulação, flanges, acessórios, válvulas e bombas;
- Processamento de alimentos e bebidas;
- Naval;
- Médico;
- Refinamento de petróleo;
- Processamento Farmacêutico;
- Geração de Energia – nuclear;
- Polpa e papel;
- Têxteis;
- Tratamento de água.

Propriedades de tração à temperatura ambiente e propriedades mecânicas mínimas para tipos recozidos dos aços inoxidáveis austeníticos 316 e 316L são mostrados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas do aço AISI 316 e 316L segundo as normas ASTM A 240 e ASME SA-240. [48].

Propriedade	ASTM A 240 e ASME SA-240	
	Tipo 316 (S31600)	Tipo 316L (S31603)
<b>Tensão de escoamento</b> <b>Psi (MPa)</b>	<b>30000</b> <b>(205)</b>	<b>25000</b> <b>(170)</b>
<b>Tensão máxima</b> <b>Psi (MPa)</b>	<b>75000</b> <b>(515)</b>	<b>70000</b> <b>(485)</b>
<b>Elongação (%)</b> <b>2 pol (51 mm)</b>	<b>40,0</b>	<b>40,0</b>
<b>Dureza Brinell (HB)</b>	<b>217</b> <b>(95)</b>	<b>217</b> <b>(95)</b>

## 2.4.METALURGIA DO PÓ - SINTERIZAÇÃO

A **metalurgia do pó** é um processo de fabricação que produz peças metálicas através da compactação de pó metálico seguida da sinterização [51]. O processo consiste em compactar e/ou modelar a mistura e aquecê-la (etapa chamada de sinterização), com o objetivo de gerar continuidade de matéria entre as partículas e melhorar a resistência. A característica específica do processo é que a temperatura permanece abaixo da temperatura de fusão do elemento constituinte principal [52].

O processo de sinterização na metalurgia do pó consiste em aquecer o material a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material-base (matriz), em atmosfera controlada, provocando difusões atômicas. A possibilidade de conjugar peças simples e partes sinterizadas também



representa um importante fator de economia de custos, com preservação de qualidade do produto final.

As peças obtidas por metalurgia do pó possuem porosidade, consistindo de um volume de pequenos vazios distribuídos no volume total aparente. A porosidade típica é função de diversos fatores como: pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização, tamanho e forma das partículas do pó, existência de processos complementares de compressão, etc. [51].

As etapas de fabricação, na maioria dos processos de sinterização são:

- Mistura;
- Compactação;
- Sinterização;
- Calibração;
- Operações complementares.

Inicialmente, a mistura consiste em juntar os componentes devidamente balanceados na forma de pós metálicos e/ou cerâmicos e, em seguida, homogeneizar através de ação mecânica de mistura.

Para garantir boas propriedades físicas deve-se:

- Homogeneidade: que assegura a uniformidade isotrópica das propriedades da peça acabada.
- Escoamento: que permite a transferência da mistura para a cavidade onde será prensada de forma uniforme e relativamente rápida, com bom preenchimento dos contornos e pequenos espaços dentro do molde ou ferramenta.
- Compressibilidade: que define a carga necessária para se atingir uma densidade ou porosidade desejada.
- Densidade aparente: relaciona a massa de pó livre e o volume aparente (externo) desta massa. É usado para o dimensionamento da ferramenta e é uma propriedade importante na preparação da prensa de compactação e estabilidade dimensional do compactado.
- Composição química: que caracteriza todos os elementos químicos que farão parte do material sinterizado propriamente dito de modo a garantir as propriedades exigidas [53].

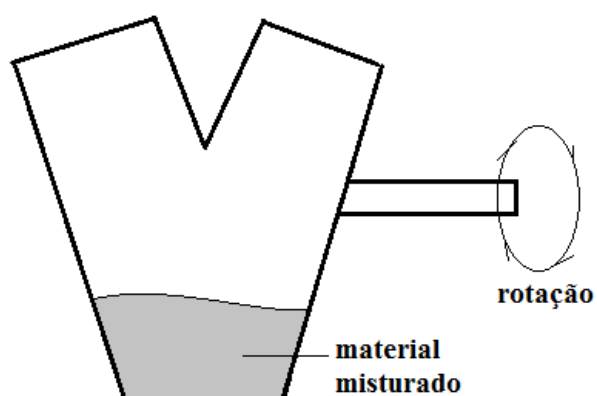


Figura 2.5 - Representação de um misturador de pó industrial em Y.

Na etapa de compactação, a mistura é comprimida até atingir a forma geométrica, as dimensões e a densidade desejadas com prensas projetadas para este fim. Normalmente, a compactação é uniaxial e baseia-se em comprimir-se um dado volume de mistura utilizando-se de punções verticais (superiores e inferiores) dentro de uma cavidade cercada por machos e matriz.

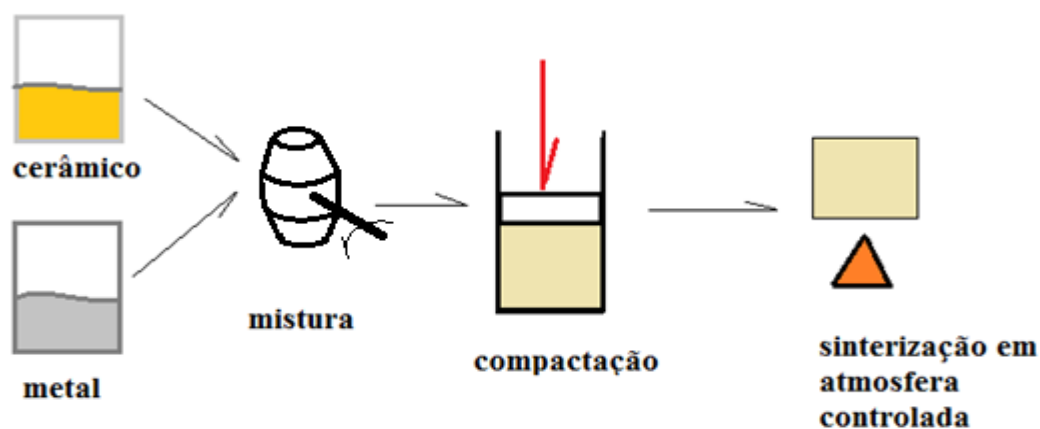


Figura 2.6 - Representação esquemática de obtenção de sinterização de pós.

1. Os pós são pesados inicialmente em balança analítica
2. Os pós são misturados para dar homogeneidade à peça.
3. A mistura é colocada na matriz, prensada e depois extraída.
4. A peça é então sinterizada em fornos especiais.
5. Dependendo do caso, a peça passa por um processo complementar para melhorar tolerâncias (calibragem), propriedades (tratamento térmico), entre outros.

## 2.5. MATERIAIS COMPÓSITOS

Os **compósitos** são materiais formados pela combinação de materiais com o objetivo de se obter um produto com maior qualidade que os materiais simples [54]. A ideia de materiais compósitos se dá por misturar compostos de naturezas diferentes ou complementares, Figura 2.7, com o intuito de atingir novas propriedades, por exemplo, resistência mecânica, resistência química e presença de magnetismo, e por se tratar de um material multifásico, o compósito apresenta propriedades intermediárias que, em geral, vem da formação de uma região interfacial [55].

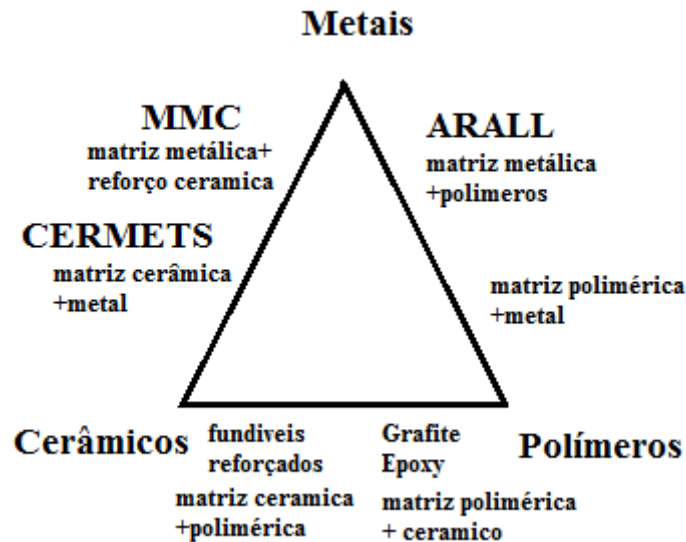


Figura 2.7 - Representação esquemática da organização de combinações de tipos de compósitos usuais, quanto a natureza química. Adaptado de [56].

As fases dos compósitos são chamadas de *matriz*, que pode ser cerâmica, polimérica e metálica, e a fase *dispersa*, geralmente fibras ou partículas que servem como carga. Sendo que a matriz geralmente é um material contínuo que envolve a fase dispersa e as propriedades do compósito é uma função de fatores como: a geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e também da compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura, de forma a haver uma afinidade entre os materiais que serão unidos, e mais especificamente das propriedades das interfaces dos constituintes dos compósitos. Nos compósitos reforçados com fibras, a fase matriz serve para várias funções. Inicialmente, quando uma tensão aplicada externamente, a matriz que une as fibras umas às outras, atua como o meio através do qual uma tensão aplicada externamente é transmitida e distribuída para as fibras, apenas uma proporção muito pequena de uma carga aplicada é suportada pela fase matriz. Outra função da

matriz é de proteger as fibras (ou fases dispersas) individuais contra danos superficiais em decorrência de abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente, que podem introduzir defeitos superficiais que são capazes de formar trincas, e levar a falha sob baixos níveis de tensão. Enfim, do ponto de vista do comportamento mecânico, a matriz mantém separada as fibras e, por possuir relativa baixa dureza e boa plasticidade, retém a propagação de trincas entre fibras, servindo como uma barreira contra a propagação de trincas, como investigado por Mines *et al.* em 1994 [57].

Em algumas aplicações de materiais com combinações exclusivas de propriedades que não são atendidas por ligas simples como metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos, mas que poderiam ser atendidas com combinações de propriedades desses materiais com propriedades mecânicas, química e magnéticas, de forma controlável pela dosagem de cada constituinte.

### 2.5.1. COMPÓSITO METAL CERÂMICO

Os compósitos com matriz metálica (CMMs) normalmente consistem de um metal como: aço inox, alumínio ou magnésio, reforçado com partículas (ou nanopartículas) [58] ou fibras de um material cerâmico, como por exemplo: nitreto de titânio, carboneto de silício ou grafite. Os CMMs oferecem maior resistência e rigidez específicas, maior temperatura de operação, maior condutividade térmica e maior resistência ao desgaste, em relação aos materiais não reforçados [59], bem como a oportunidade de adaptar essas propriedades para uma aplicação específica, ou ainda propriedades oriundas do cerâmico, como o magnetismo. Mas, os CMMs apresentam algumas desvantagens em comparação aos metais, como: os custos de fabricação mais elevados de CMMs de alto desempenho mecânico e menor ductilidade e menor tenacidade [60].

Um importante fator que influencia seu desempenho é a presença de uma região de interface na junção metal/cerâmica, a qual possui importância fundamental nas propriedades finais do material [61]. A evolução dos processos dessa união tem permitido a utilização de cerâmicas em conjunto com metais na fabricação de diversos componentes híbridos como: mancais magnéticos, elementos de dispositivos sensores e atuadores.

### 3. METODOLOGIA

A caracterização do composto foi realizada por um conjunto de técnicas a serem descritas a seguir. Para a caracterização estrutural, utilizamos a Microtomografia Computadorizada de raios X ( $\mu$ TC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Difração de raios X de pó (DRX). A propriedade magnética será analisada através de medidas de Susceptibilidade Magnética ( $\chi_{ac}$ ) e as propriedades mecânicas serão obtidas através de ensaios de compressão (COMP).

#### 3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento para analisar diversos tipos de materiais é necessário o entendimento dos parâmetros originados na interação do feixe de elétrons com o corpo de prova, pois, a interação elétron-amostra é fundamental para que seja possível interpretar os diversos dados que são produzidos a partir desse fenômeno, como: potencial eletrostático, composição e topografia. Tendo que o feixe primário de elétrons que interage com a amostra, eles perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de uma pera (Figura 3.1), conhecido como volume de interação, que se estende de menos de 100 nm até em torno de 5  $\mu$ m para dentro da superfície da amostra. O volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico dos átomos da amostra e da densidade da amostra.

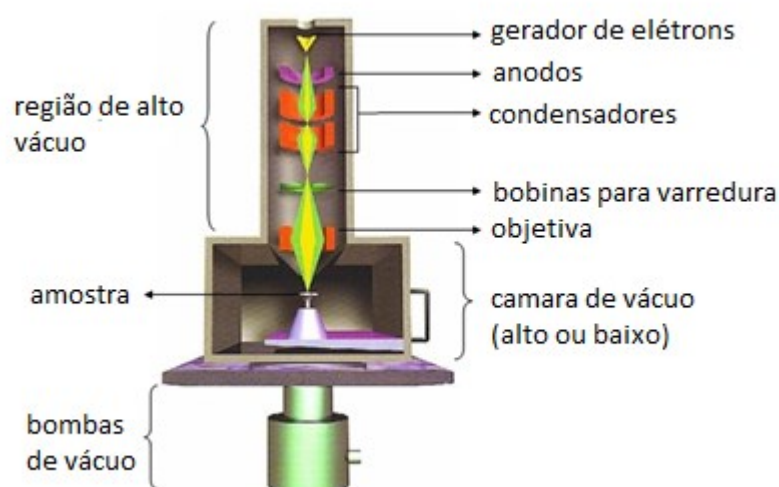


Figura 3.1 - Desenho esquemático da coluna do MEV, onde temos bombas de vácuo mostrados os diversos componentes. Fonte [62].

No Microscópio Eletrônico de Varredura temos que um feixe de elétrons, guiado por um sistema de bobinas de deflexão, que varre a superfície da amostra ponto a ponto e transmite o sinal do detector a uma tela “catódica”. A varredura é sincronizada com aquela do feixe incidente [63].

Na maioria dos instrumentos, usa-se como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W). O feixe gerado é acelerado pela alta tensão criada no filamento. O feixe, ao interagir com a amostra, produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores e convertidas em imagem de vídeo. Ao incidir sobre a amostra, parte dos elétrons penetra e constitui o volume de interação, onde os elétrons e as ondas eletromagnéticas são produzidos e são utilizados para formar as imagens. Portanto, as partículas e os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra retornam à superfície da amostra e vão em direção ao detector [64] [63].

Diferentes sinais são emitidos pela amostra entre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados, tendo maior energia os elétrons retroespalhados que os elétrons secundários [64] [63] [65].

Dentro da coluna em alto vácuo (Figura 3.1), os elétrons são gerados a partir de um filamento de tungstênio. Eles são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo que varia entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe de elétrons gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra, varrendo a superfície da amostra [66].

O resultado da interação entre o feixe de elétrons e a amostra promove a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X Bremsstrahlung, raios X característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta.

Quando um elétron é retirado de um átomo, outro elétron, do mesmo átomo, de um nível mais energético passa a ocupar o orbital desocupado. O que implica que é necessária a liberação de energia (fóton), que pode ser transferida para outro elétron. O elétron que receber essa energia e for ser ejetado do átomo, é chamado elétron Auger, que é utilizado na caracterização de camadas atômicas superficiais [67]. Essa interação alterará a direção do elétron e o módulo de sua velocidade e poderá ocorrer entre o núcleo atômico e o elétron. Tal interação trata-se do

espalhamento Rutherford e está relacionado com a Força de Coulomb (que é proporcional ao número atômico  $Z$ ).

A grande diferença entre as massas eletrônicas e a nucleares evidencia uma alta inércia referente ao núcleo atômico que irá fazer com que o mesmo fique praticamente inerte frente à interação com o elétron, gerando uma colisão elástica, que gera alterações na direção do elétron, porém não muda sua velocidade. Devemos ainda considerar a presença de outros elétrons na eletrosfera desse átomo, que podem interagir com o elétron primário emitido pelo canhão de elétrons. As interações entre os dois elétrons podem gerar um padrão de espalhamento inelástico, sendo que a colisão pode excitar as partículas presentes nos átomos que irão percorrer o material e colidir com outras partículas de forma inelástica [64].

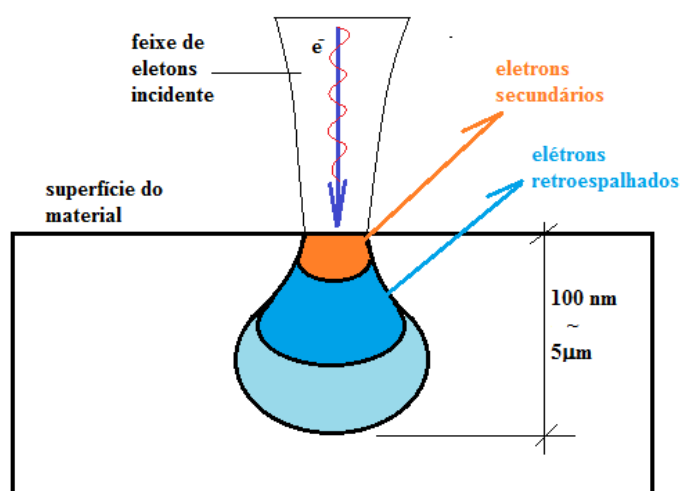


Figura 3.2 - Esquema de feixe de elétrons incidindo sobre a superfície do material gerando secundários e retro espalhados, de forma simplificada, onde temos o formato de pera. Adaptado de Fonte [68].

A profundidade de penetração de um elétron no material está relacionada com a composição do material e como ela interfere nos tipos de colisões realizadas pelos elétrons. Sendo que o primeiro fator é a influência do número atômico ( $Z$ ) no tipo de espalhamento oferecido pelo material. Um valor alto de  $Z$  está relacionado a uma maior probabilidade de ocorrência de colisões inelásticas. O valor de  $Z$  também interfere na penetrabilidade da partícula no objeto, já que, quando  $Z$  é baixo, observa-se uma alta penetração dos elétrons. Enfim, a energia de emissão do elétron interfere na profundidade de penetração dos elétrons, sendo que quanto mais alta energia mais irá intensificar a infiltração dos elétrons [62].

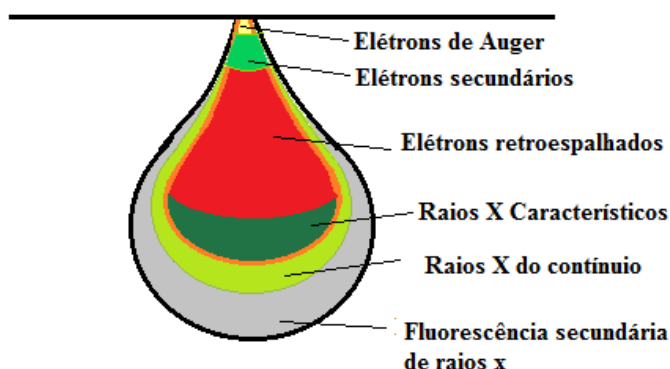


Figura 3.3 – Representação esquemática das zonas de geração de elétrons e raios X na gota característica. Adaptado de Fonte [68]

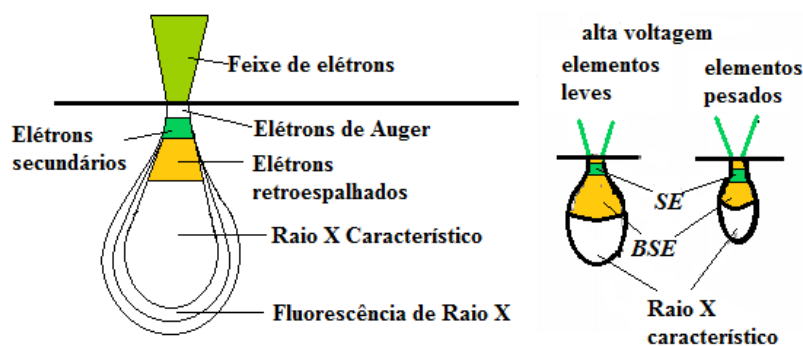


Figura 3.4 - Representação esquemática regiões da pera e respectivas emissões, onde temos elétrons secundários (SE), elétrons retro espalhados (BSE), raios X característico e fluorescência de raios X. Adaptado de Fonte [68]

### 3.2. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O feixe, ao atingir a amostra, os átomos da amostra são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Dessa forma, os fótons são identificados pela energia e medidos pelo detector de raios X localizado dentro da câmara de vácuo. O sistema de hardware e software adquire e gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos da amostra.

O EDS é uma análise sobre os elementos, pois cada elemento tem uma “assinatura” de absorção e outra de emissão. Átomos com número atômico acima do boro são identificáveis e além dos espectros, o sistema realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem adquirida da amostra e gera também mapa dos elementos sobre a imagem obtida [65].



### 3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise por difração de raios X permite a identificação de substâncias em materiais sólidos com estrutura cristalina. Define-se difração como desvio na propagação retilínea de uma onda, quando um obstáculo se interpõe ao seu trajeto.

A difração de raios X em cristais é consequência da interação em que os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, sem alterar o comprimento de onda. Este espalhamento sob algumas condições geométricas é descrito pela lei de Bragg. A expressão matemática da lei de Bragg é:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância entre os planos paralelos sucessivos na estrutura cristalina, e  $\theta$  é o ângulo de incidência e difração de um feixe de raios X relativamente a um dado plano atômico.

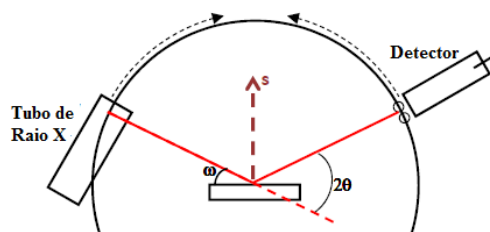


Figura 3.5 - Esquema de funcionamento de um equipamento de difração de raios X, adaptado de Fonte [54].

O difratograma é um gráfico de intensidade do feixe difratado em função do ângulo  $2\theta$ , conforme a configuração da Figura 3.5. Pelos picos do difratograma que são produzidos quando, para um dado valor de um dado plano atômico possui distância interplanar ( $d$ ) que satisfaz a lei de Bragg. Como os planos cristalinos funcionam como pequenos “espelhos” resultam que as alturas dos picos de intensidade são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração.

Como na Figura 3.6, um feixe de raios X de comprimento de onda  $\lambda$  paralelo, coerente incide sobre a família de planos de átomos A-A' e B-B' separados por um espaçamento interplanar  $d_{hkl}$ , segundo um ângulo  $\theta$ , a interferência construtiva dos raios espalhados só ocorrerá num

ângulo  $\theta$  aos dois planos, se a diferença de caminho percorrido pela onda, ou seja,  $\overline{SQ} + \overline{QT}$  for igual a um número inteiro  $n$ , de comprimento de onda, ou seja, havendo uma interferência construtiva.

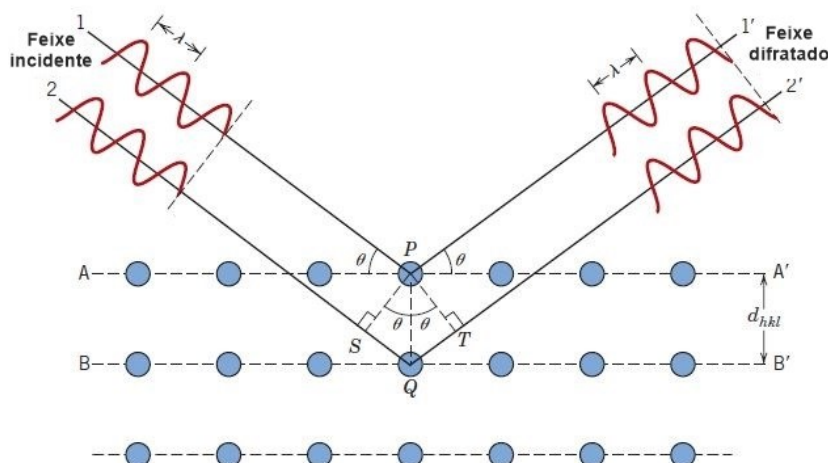


Figura 3.6 - Esquematização do raios X sendo difratados pelos planos A-A' e B-B'. Adaptado de Fonte [54].

Então

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (2)$$

Utilizando-se relações trigonométricas, chega-se a:

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3)$$

Ou

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4)$$

Através desta relação pode determinar os parâmetros de rede cristalina de materiais em geral.

Então, se temos uma dada estrutura cristalina ela irá produzir um padrão de difração que é característico e para interpretação dos resultados produzidos. Busca-se em um banco de

dados, onde se faz a comparação com os padrões, produzidos por estruturas conhecidas e previamente catalogadas.

Em geral, os equipamentos têm seu próprio banco dados que sugere os elementos presentes pelos picos característicos na forma de estruturas cristalinas conhecidas e catalogadas em banco de dados. Materiais diferentes apresentam formas de diagramas diferenciados, de tal forma que é possível identificar e caracterizar um material cristalograficamente. Os Bancos de dados como o Arquivo de Difração de Pó (*PDF, Powder Diffraction File*) contêm milhares fichas cristalográficas de compostos. As características deste banco de dados são:

- O *PDF* contém mais de 300.000 padrões de difração.
- Programas de computador modernos podem ajudá-lo a determinar quais fases presente em sua amostra, comparando rapidamente seus dados de difração para todos os padrões no banco de dados.
- O cartão *PDF* de uma entrada contém muitas informações úteis, incluindo referências bibliográficas [69].

De forma mais abrangente, o DRX pode ser usado para determinar:

- Composição de Fase de uma Amostra
  - Análise de Fase Quantitativa: determina as quantidades relativas de fases em uma mistura referenciando o pico relativo de intensidades
- Parâmetros da estrutura celular unitária e simetria da rede Bravais
  - Posições de pico de índice
  - Os parâmetros da rede podem variar em função
  - informações sobre liga, dopagem, soluções sólidas, deformações, etc.
- Tensão Residual (Macrostrain)
- Estrutura de cristal
  - Por Rietveld refinamento de todo o padrão de difração
- Epitaxia / Textura / Orientação
- Tamanho do Cristalito e Microtensão
  - Indicado pelo alargamento de pico
  - Outros defeitos (falhas de empilhamento, etc.) podem ser medidos pela análise do pico
  - formas e largura do pico

Para materiais policristalinos que são constituídos de inúmeros cristais com orientações aleatórias, alguns desses cristais podem estar orientados de forma que os planos cristalográficos estejam disponíveis para a difração obedecendo à lei de Bragg. Com isso, obtêm-se medidas de deformação do espaçamento interplanar, ou seja, os picos de intensidade podem apresentar deslocados quando sob tensão. Então, é possível avaliar as tensões residuais, e as tensões de compressão tendem a reduzir o espaço da estrutura cristalina, e com isso resultando em picos de difração a ângulos de incidência inferiores, ou seja, deslocando os picos para a direita no difratograma, como mostrado na Figura 3.7.

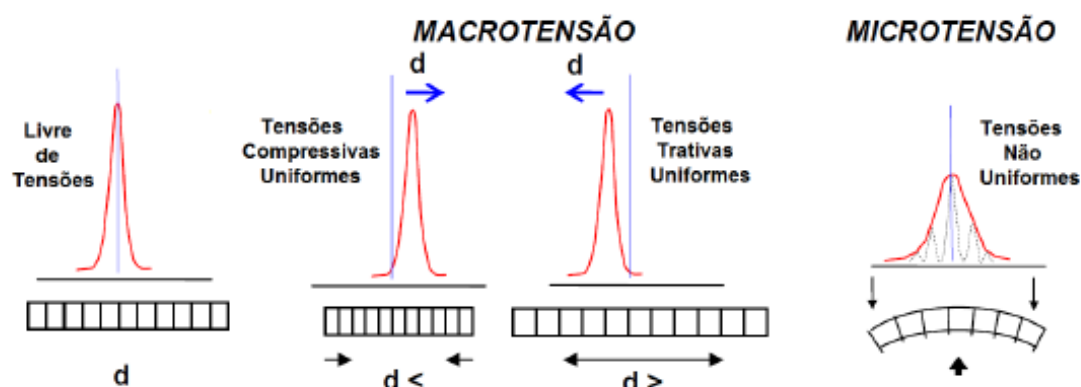


Figura 3.7 – Representação das tensões mecânicas que causam deslocamentos em  $2\theta$  nos picos do difratograma, Adaptado de Fonte [54].

Neste trabalho, temos a presença de grãos de material cerâmico e aço inoxidável 316L, que ao levados ao forno e sinterizados, são resfriados. E isto produz tensões térmicas, pois os coeficientes de dilatação são diferentes, ou seja, dependendo dos vazios ou da densidade do material, o aço se contrai ou se expande, levando a uma tensão sobre o cerâmico.

### 3.4. MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X ( $\mu$ CT)

A Microtomografia Computadorizada, também denominada de  $\mu$ CT, é uma técnica não destrutiva que permite a análise de cortes internos do material analisado, ou seja, são feitas várias de seções transversais, ao longo do corpo de prova, que possibilitam a visualização tridimensional interna das amostras, podendo ainda de nos fornecer dados numéricos de forma automática de áreas e volumes [70].

Os  $\mu$ CT são baseados na atenuação dos raios X no qual o objeto é posicionado entre uma fonte de raios X e um detector de raios X, em uma plataforma giratória, como resultado na Figura 3.8.

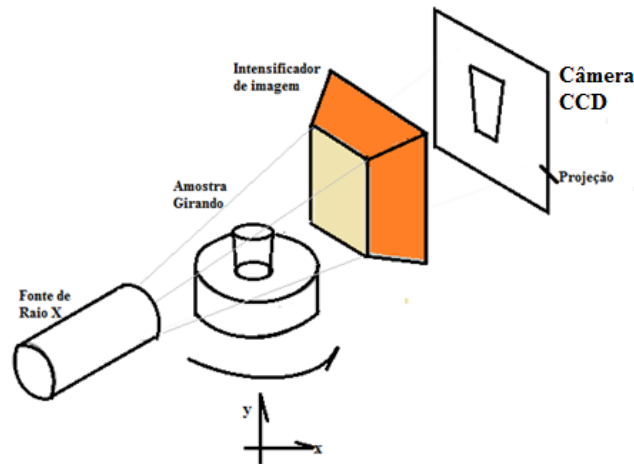


Figura 3.8 – Representação esquemática do princípio de funcionamento e componentes básicos do  $\mu$ CT, indicando o tubo de raios X, posicionamento da amostra de compósito no sistema de rotação na câmara de irradiação, intensificador de imagem e projeção da imagem da estrutura anatômica coletada em câmera CCD. Adaptado de [71].

A absorção de raios X dos materiais internos ocorre de forma similar quando observamos um cristal de quartzo transparente, que apresenta alguns defeitos visíveis. Aqui é ideia é similar, pois usamos radiação eletromagnética, mas em outra faixa de frequência, e com isso uma parte é absorvida em função de propriedades específicas de atenuação de raios X por materiais diferentes, gerando assim imagens de fatias que armazenadas para construção de imagens 3D.

A câmera de *CCD* (dispositivo de carga acoplada) ou *CMOS* (semicondutor de metal-óxido complementar) é o sensor utilizado nesses equipamentos com a função de gerar uma série de imagens em duas dimensões através do raios X que passam pela amostra. Após a aquisição das imagens, há um processamento de software computacional através de um algoritmo que reconstrói imagens em seções 2D (bidimensionais), conhecidas como fatias (*"slices"*) da amostra (ver figura Figura 3.8 e Figura 3.9).

No mapa 3d de absorção de raios X é possível identificar diferentes fases com uma Ampla gama de medições quantitativas na estrutura interna, como: frações de volume de fase e

conectividade de fase, distribuições espaciais, orientações, alinhamento, e conectividade de características microestruturais.

O sistema de raios X produz imagens de sombra bidimensionais de estruturas tridimensionais internas completas, mas em uma projeção de sombra bidimensional única a informação de profundidade é completamente misturada. Tipicamente, a resolução espacial dos tomógrafos convencionais é na intervalo de 1-2,5 mm, o que corresponde a 1-10 mm cúbico de tamanho de *voxel* (elemento de volume). O sistema "*SkyScan 1072*", por exemplo, permite atingir uma resolução espacial de 5  $\mu\text{m}$ . Como nos scanners de tomografia "macro", a estrutura interna pode ser reconstruída e analisada de forma totalmente não destrutiva.

Em geral, os conceitos utilizados para trabalhar as imagens de microtomografia, são:

- Absorção de raios X no material depende do número de átomos (densidade, espessura), e tipo de átomos (número  $z$ ).
- Onde a amostra absorve mais raios X, a imagem é mais escura; onde transmite mais, a imagem é mais brilhante.
- Absorção aumenta com densidade e espessura, e é também geralmente maior para elementos com um maior número atômico.

Qualquer imagem de sombra de raios X é correspondente a uma projeção bidimensional do objeto tridimensional. De forma simples, podemos descrevê-lo como uma iluminação de raios X paralela. Neste sentido, cada ponto na imagem da sombra contém o somatório da informação de absorção dentro do objeto tridimensional no feixe de raios x parcial correspondente [71].

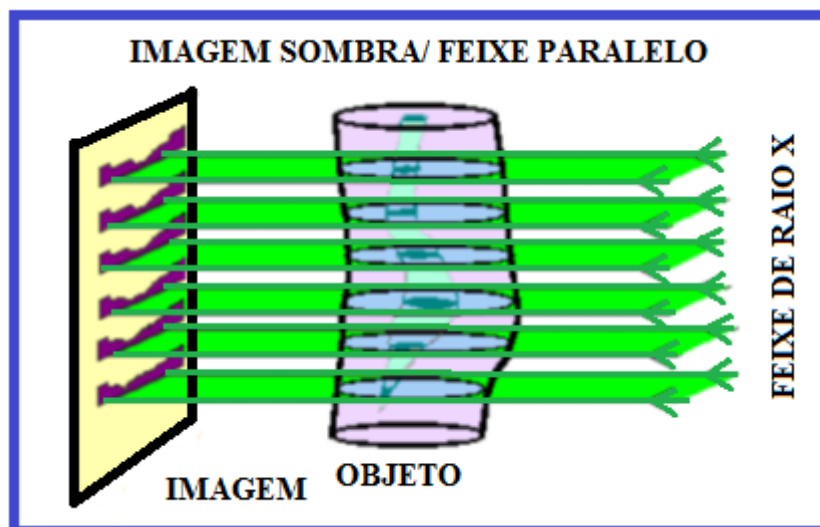


Figura 3.9 -Fatias (*slices*) de amostra sendo projetada a imagem e sendo adquirida por um ao sensor de imagem sensível a raios X. Adaptado de [71].

Através de um programa computacional, pode-se dividir o problema para uma reconstrução tridimensional de projeções bidimensionais na reconstrução serial de fatias de objetos bidimensionais a partir de linhas de sombra unidimensionais.

Vamos supor um objeto com apenas um ponto com absorção significativa em um lugar desconhecido. Na linha de sombra unidimensional teremos uma diminuição da intensidade da sombra de absorção na área do objeto, veja a Figura 3.10. Agora podemos inicializar na memória do computador uma matriz vazia de pixels (elementos de imagem) correspondente ao possível deslocamento do objeto. É claro que é preciso ter certeza de que todas as partes do objeto reconstruído estarão dentro do campo de visão. Quando temos a posição da sombra a partir dos pontos de absorção do objeto, podemos marcar na área de reconstrução na memória do computador todas as posições possíveis de pontos de absorção dentro do objeto como linhas.

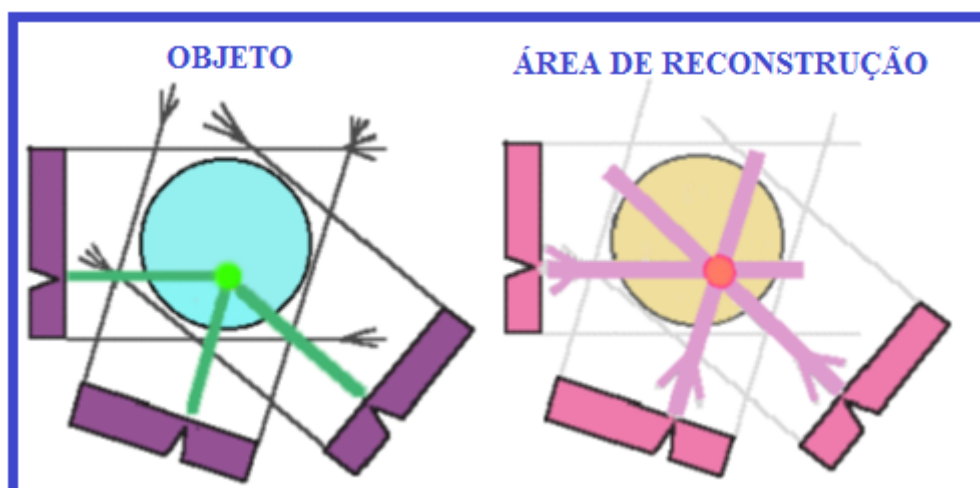


Figura 3.10 – Diagrama esquemático de um ponto sendo coletado e que pertence a uma fatia da amostra sendo analisada Adaptado de [71].

Se girarmos nosso objeto e repetir esta operação, em cada nova posição de rotação do objeto, adicionaremos à área de reconstrução as linhas de possíveis posições de objeto correspondentes à posição da sombra. Esta operação é denominada "retroprojeção". Após várias rotações, podemos localizar a posição do ponto de absorção dentro da área de reconstrução. Ao aumentar o número de projeções de sombra a partir de diferentes visões, essa localização se torna mais e mais definida. Um exemplo da imagem final gerada pela técnica é mostrado na Figura 3.11)

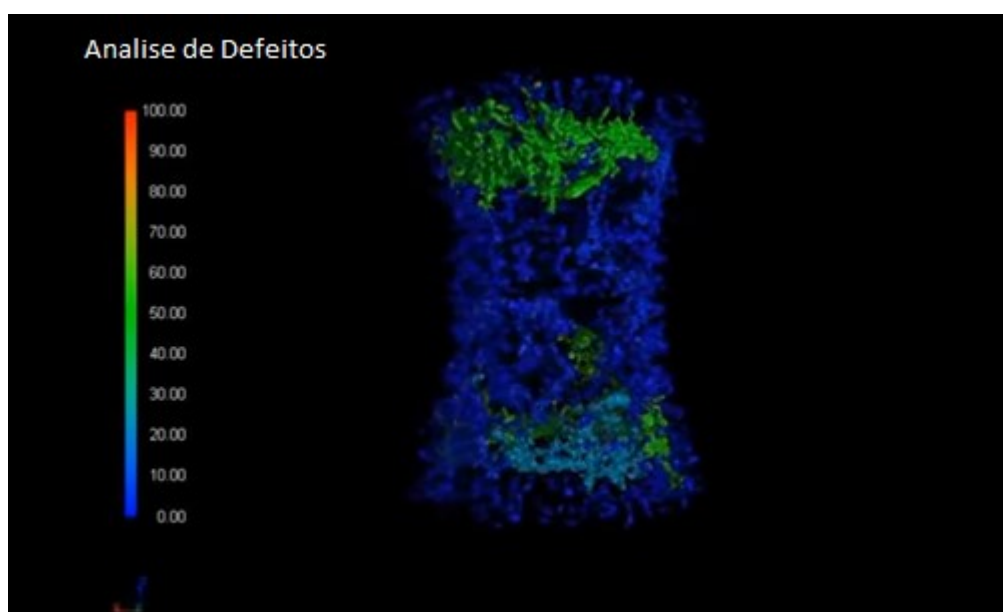


Figura 3.11 – Análise de defeitos a para da reconstrução de imagens gerados pelo  $\mu$ TC. Adaptado da Fonte [72].



### 3.5. MEDIDAS MAGNÉTICAS

A susceptibilidade magnética é uma medida da tendência de um material de interagir com um campo magnético externo aplicado. A susceptibilidade magnética (designada por  $\chi_m$ ) mensura a capacidade que tem um material em magnetizar-se sob a ação de um estímulo magnético externo.

#### 3.5.1. MAGNETIZAÇÃO

Quando um material sujeito a uma excitação magnética  $H$ , os momentos magnéticos eletrônicos ou nucleares se orientaram. A forma como a matéria responde à estimulação magnética depende do comportamento individual destes dipolos magnéticos frente ao estímulo externo e também de como estes se relacionam com o campo estimulante. A resposta ao estímulo é expressa na forma de uma magnetização  $M$  do material. Há materiais que respondem de forma a opor-se à presença do estímulo em seu interior, chamados de diamagnéticos. Existem os que respondem a favor do estímulo, chamados de paramagnético. Os materiais que respondem de forma intensa ao campo estimulante são chamados ferromagnéticos e os que apresentam susceptibilidade magnética nula são antiferromagnéticos.

Costuma se dividir os materiais ferromagnéticos em duas grandes categorias:

- Macios: são fáceis de magnetizar e desmagnetizar, caracterizados por uma coercividade e remanência reduzidas e logo por uma curva de histerese de área reduzida, a que corresponde uma dissipação pequena; este tipo de ferromagnéticos é particularmente útil em aplicações onde seja necessário efetuar rapidamente e sem grande perdas alterações da magnetização, tais como transformadores, geradores e motores;
- Duros: são difíceis de magnetizar e desmagnetizar, caracterizados por uma coercividade e remanência elevadas e logo por uma curva de histerese de grande área, a que corresponde uma dissipação elevada; os ímãs duros são úteis como ímãs permanentes, por exemplo, em microfones e alto-falantes, em motores, ou em gravação magnética.

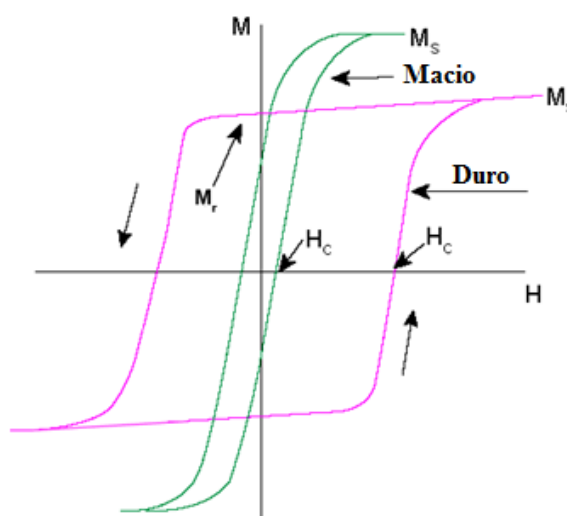


Figura 3.12 – representação gráfica do campo aplicado  $H$  versus magnetização  $M$  de materiais duros e moles, onde a área interior ao ciclo representa energia dissipada. Adaptado de [73].

É importante lembrar que curvas de histerese estreitas, ou seja, com baixo campo coercivo apresentam aplicações de grande interesse na eletrônica convencional e aplicações possíveis na eletrônica de spin (spintrônica).

Como exemplo de referência, o ímã de neodímio também chamado de 'ímã de neodímio-ferro-boro', ou ainda de 'ímã de terras raras', é um ímã feito a partir de uma combinação de neodímio, ferro e boro ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). Esses ímãs são muito fortes em comparação a sua massa, mas também são mecanicamente frágeis e perdem seu magnetismo de modo irreversível em temperaturas acima de  $120^\circ\text{C}$ . No entanto, por razões econômicas os ímãs de samário-cobalto substituem os ímãs de neodímio na maioria das aplicações, que são ligeiramente mais fracos e bem mais resistentes a temperatura.

### 3.5.2. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Nos materiais paramagnéticos e diamagnéticos sob aplicação de um campo estimulante a magnetização é proporcional à estimulação magnética aplicada, e quando se remove o campo estimulante, a magnetização destes materiais desaparece. O coeficiente de proporcionalidade, designada por  $\chi_m$ , define a **susceptibilidade magnética** do meio ou do material considerado.

$$M = \chi_m \cdot H \quad (5)$$

sendo:

- $\mathbf{M}$  é a magnetização induzida, mensurada em ampere por metro (A/m);
- $\mathbf{H}$  é a estimulação magnética, também em ampere por metro (A/m);
- $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética (adimensional) do material.

Existe uma relação entre a susceptibilidade magnética e a permeabilidade magnética do meio, esta última a constante de proporcionalidade que relaciona o campo magnético total  $\mathbf{B}$  resultante tanto do estímulo quanto da magnetização induzida com o campo estimulante  $\mathbf{H}$ . Sendo  $\mu_r$  permeabilidade relativa do material:

$$\mu_r = \chi_m + 1 \quad (6)$$

Logo, conclui-se que na Equação (6) que a permeabilidade  $\mu_r$  e a susceptibilidade  $\chi_m$  magnética possuem as mesmas dimensões.

### 3.6. ENSAIO DE COMPRESSÃO - EMIC

O ensaio de compressão é feito com a aplicação de carga compressiva uniaxial uniforme na seção transversal em um corpo de prova (CDP), onde a deformação linear obtida pela medida da distância entre as placas que comprimem o corpo versus a carga de compressão consiste no resultado do ensaio. O ensaio de compressão seguiu a norma E9-09 para ensaios de compressão de materiais metálicos em temperatura ambiente [74].

As propriedades mecânicas obtidas são as mesmas do ensaio de tração.

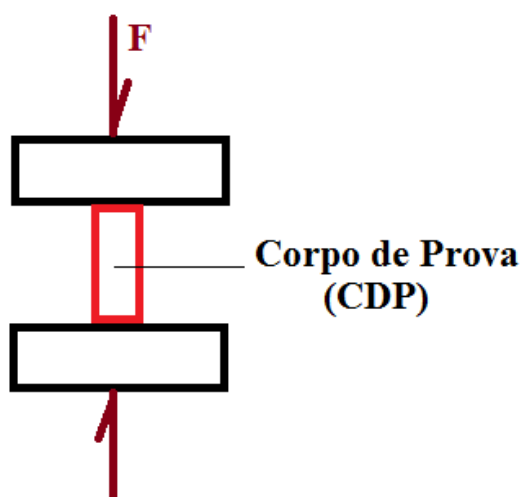


Figura 3.13 - Esquema que representa um ensaio de compressão: o corpo-de-prova é posicionado entre placas. Adaptado da fonte [74]

Nos ensaios de compressão, os corpos de prova são submetidos a uma força axial para dentro, distribuída de modo uniforme em toda a seção transversal do corpo de prova. Do mesmo modo, o ensaio de tração pode ser executado na máquina universal de ensaios, com a adaptação de duas placas lisas - uma fixa e a outra móvel. É entre elas que o corpo de prova é apoiado e mantido firme durante a compressão.

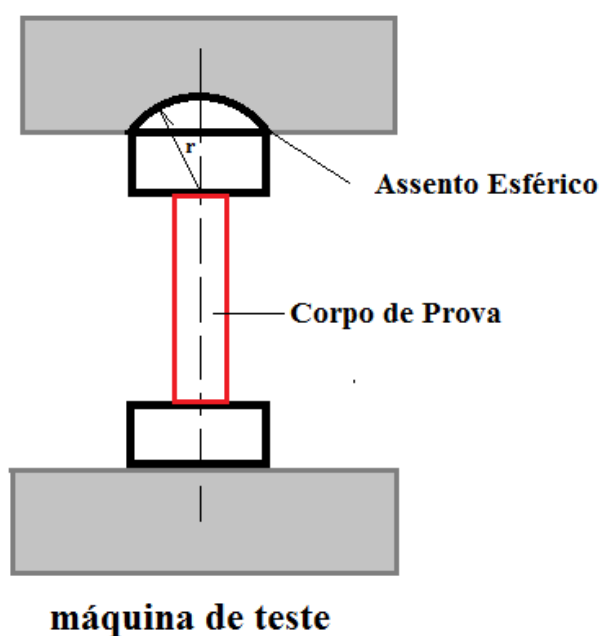


Figura 3.14 - Esquema que representa um ensaio de compressão: o corpo-de-prova é posicionado entre placas, superior e inferior. Adaptado da fonte [??]

Os CDP normalmente são cilíndricos a relação  $L/d$ , razão comprimento e diâmetro respectivamente, entre 1 e 3 (podendo chegar a 10 em testes especiais).

As relações que valem para a tração valem também para a compressão. Isso significa que um corpo submetido a compressão também sofre uma deformação elástica e em seguida uma deformação plástica. Na fase de deformação elástica, o corpo volta ao tamanho original quando se retira a carga  $F$  de compressão atuante.

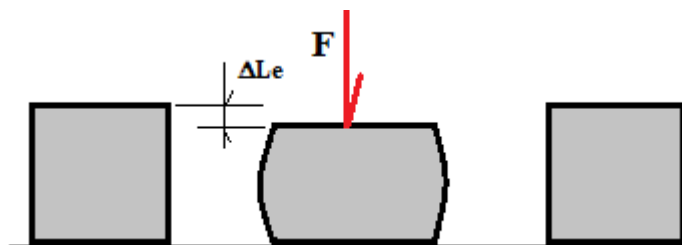


Figura 3.15 – Corpo de prova (CDP) sofrendo deformação elástica após carga aplicada, em seguida, retirado a carga ocorrendo recuperação total da deformação. Adaptado da fonte [??]

Mas se a deformação exceder o limite elástico, pode ocorrer deformação plástica, onde o corpo retém uma deformação residual após ser descarregado.

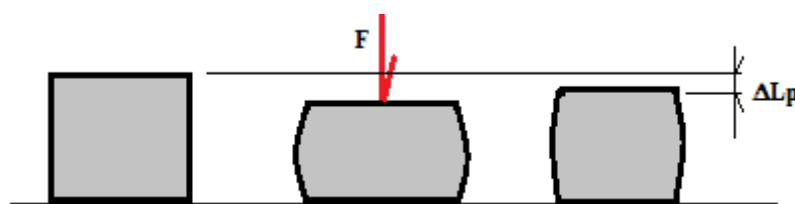


Figura 3.16 – deformação plástica ( $\Delta L_p$ ) em corpo de prova após aplicado carga de compressão. Adaptado da fonte [??]

As grandezas utilizadas nos ensaios de compressão mecânica são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Notação padrão para ensaios de compressão mecânica.

RELAÇÕES VÁLIDAS PARA OS ESFORÇOS DE COMPRESSÃO	
FÓRMULA	SIGNIFICADO
$T = \frac{F}{S}$	T → tensão de compressão
	F → força de compressão
	S → área da seção do corpo
$\epsilon = \frac{L_o - L_f}{L_o}$	$\epsilon$ → deformação
	$L_o - L_f$ → variação do comprimento do corpo
	$L_o$ → comprimento inicial do corpo
$E = \frac{T}{\epsilon}$	E → módulo de elasticidade
	T → tensão
	$\epsilon$ → deformação

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A técnica de metalurgia do pó utilizado na obtenção dos corpos de prova (CDP) é um processo de fabricação de peças metálicas a partir da conformação de pós metálicos junto com pós cerâmicos. Os pós, que podem ser de diversos tipos, depois de misturados são compactados em prensas utilizando matrizes com a forma das peças a serem fabricadas, ocorrendo uma junção entre as partículas. O produto da compactação é chamado de compactado a verde, que posteriormente, passa pelo processo de sinterização, em que o material é submetido a temperaturas abaixo do ponto de fusão sob atmosfera controlada, a fim de se promover a junção entre as partículas do compactado.

Na compactação, uma pressão externa é aplicada a fim de conformar o pó contido na matriz, dando-lhe forma dimensional, densidade e porosidade controladas. Tal processo causa rearranjo e deformação das partículas, o que faz com que estas criem ligações intergranulares. Deste modo, a compactação tem como finalidades: consolidar o pó no formato pré-determinado, minimizar os efeitos de variação dimensional na sinterização e atingir o nível de porosidade desejada [75].

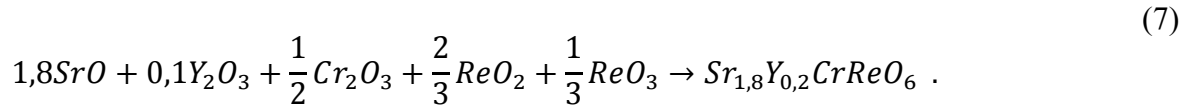
O método mais empregado na metalurgia do pó é a prensagem a frio. Uma massa de pó que pode conter ou não pequenas quantidades de aglutinantes ou lubrificantes é colocada em uma matriz e prensada de forma axial ou isostática. Todavia, outras técnicas também podem ser empregadas, como compactação dinâmica e moldagem por injeção [76], [51].

A sinterização é um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um sistema de partículas adquira estrutura sólida coerente (resistência mecânica), tendo como força motriz a diminuição da superfície específica com o crescimento do contato entre as partículas, retração do volume dos poros e arredondamento dos poros [77], [78].

O processo de sinterização confere a massa de pó características como dureza, resistência, ductilidade, condutividade elétrica, permeabilidade magnética, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Todavia, tem-se que levar em consideração tempo em que o material é mantido em altas temperaturas, desta forma, o cuidado com a elaboração da rota térmica é de suma importância para a obtenção de um produto com as características desejadas [78].

As amostras de  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  (SYCRO) foram produzidas no Laboratório de Altas Pressões (PRESLAB-UFES), como descrito por Orlando *et al.* [46].

As amostras de SYCRO foram sintetizadas a partir de estado sólido seguindo a equação estequiométrica



Foi constatado experimentalmente que essas amostras apresentam degradação em função do tempo. Isto ocorre pois o SrO<sub>2</sub> utilizado é obtido a partir de carbonato de Estrôncio (SrCO<sub>3</sub>) e devido à baixa entalpia associada para formação de hidróxido de Estrôncio ( $\Delta H = -959 \frac{kJ}{mol}$ ) e Carbonato de Estrôncio ( $\Delta H = -1220 \text{ kJ/mol}$ ), assim o óxido em questão absorve facilmente água e gás carbônico do ambiente [79].

#### 4.1. PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO AISI-316L/Sr<sub>1,8</sub>Y<sub>0,2</sub>CrReO<sub>6</sub>

Os pós de aço inoxidável austenítico AISI 316L produzidos pelo processo de atomização, foram fornecidos pela empresa P/M – Pós Metálicos Especiais Ltda (Campinas- São Paulo) [80]. Imagens de MEV do pó como recebido é mostrado na Figura 4.2. Neste método é empregado gás inerte ou água. Atomização é o processo de desintegração de metais ou ligas no estado líquido, pela ação cinética de jatos de fluidos em altíssima velocidade que pulverizam e resfriam o metal quase que simultaneamente (Figura 4.1). O controle dos parâmetros do processo permite a obtenção de amplo espectro de materiais, granulometrias e morfologia das partículas sempre com elevada qualidade metalúrgica.

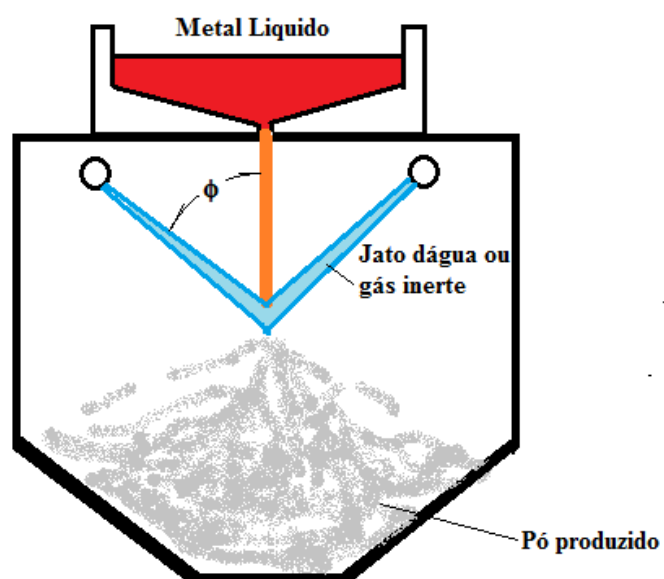


Figura 4.1 – Esquema gráfico do processo de produção de pós metálicos para sinterização. Adaptado de fonte [ref 74]

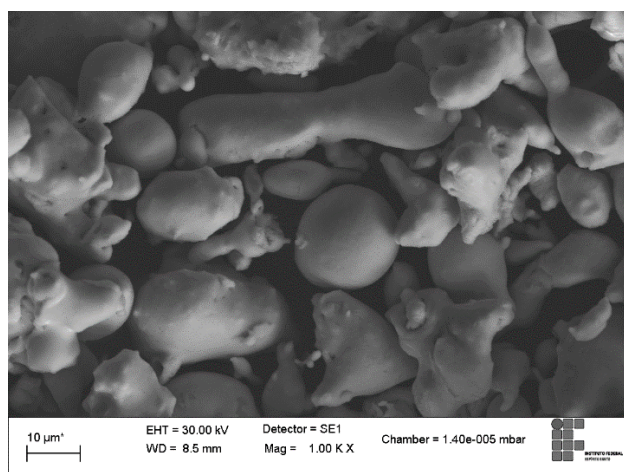


Figura 4.2 - Foto no MEV do pó de aço AISI 316L como recebido. Fonte o autor.

O pó de perovskita SYCRO foi produzido no laboratório PRESLAB da UFES, conforme descrito no trabalho apresentado por Orlando *et al.* [46].



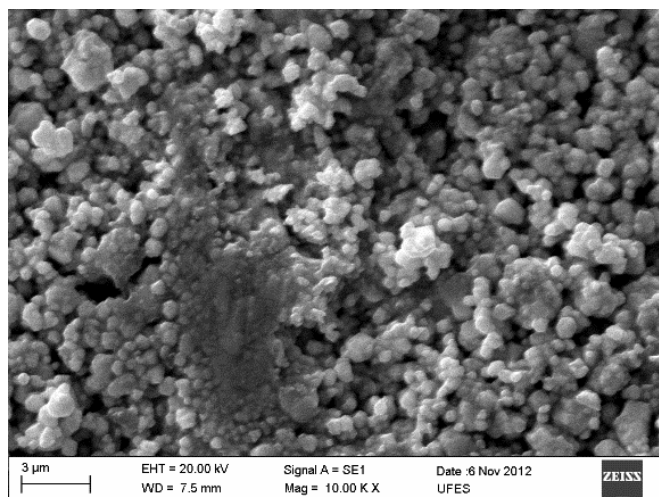


Figura 4.3 – Tamanho de grãos de perovskita SYCRO em torno 1  $\mu\text{m}$ , agregados, visualizado no MEV. Fonte o autor.

Na Figura 4.3, observa-se o tamanho de grão da perovskita dupla SYCRO é em torno de 1  $\mu\text{m}$ , formando aglomerados e com partículas de formato esférico, enquanto que o aço. Por outro lado, na Figura 4.2, apresenta-se com dimensões na faixa de 10 a 20  $\mu\text{m}$  com formatos presentes desde esféricos até cilindros arredondados. Difratoograma obtido por difração de raios X por pó é mostrado na Figura 4.4.

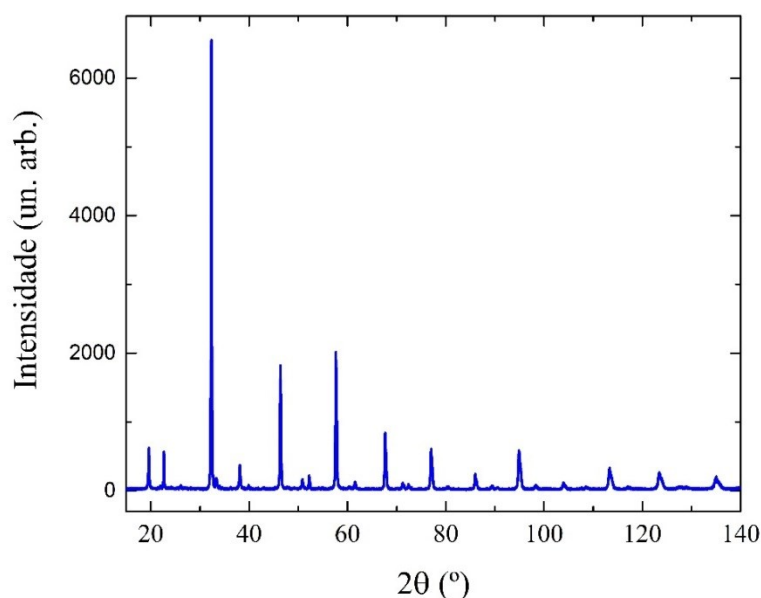


Figura 4.4 - Difratoograma do pó da perovskita produzida SYCRO. Figura do autor.

A sinterização do compósito AISI 316L/SYCRO foi realizada através de difusão de estado sólido.

Pó do aço AISI 316L foi então misturado com o pó de SYCRO, de modo que a cerâmica representasse 10% da massa total. Para obter uma mistura homogênea e nanoestruturada, foi realizado o método *Top Down* [81]. Isto é, os pós foram resfriados via nitrogênio líquido e em seguida colocados em um moinho de bolas de alta energia. A mistura obtida por esse processo foi então compactada em forma cilíndrica num pastilhador sob uma pressão uniaxial de 2 GPa. A pastilha obtida teve dimensões de 5 mm de diâmetro e 12mm de altura. Foi envolvida em uma folha de tântalo e selado num tubo de quartzo evacuado ( $10^{-2}$  torr), com o intuito de preservar a estequiometria inicial da cerâmica (Figura 4.5). O tubo de quartzo selado à vácuo e foi colocado num forno tubular com atmosfera de Ar (Agonio) de 12 bar e aquecido a uma taxa de 20 °C/min até 450 °C por 8 horas. Um segundo aquecimento foi realizado, com mesma taxa de aquecimento, até uma temperatura de 850 °C onde permaneceu por 4 horas. O último aquecimento foi realizado até a temperatura de 1020 °C, com mesma taxa de aquecimento. Esse patamar foi mantido por 30 min. Após o último aquecimento, foi realizado o resfriamento a uma taxa de 30 °C/min até a temperatura ambiente. A Figura 4.6 resume os parâmetros do processo de síntese.

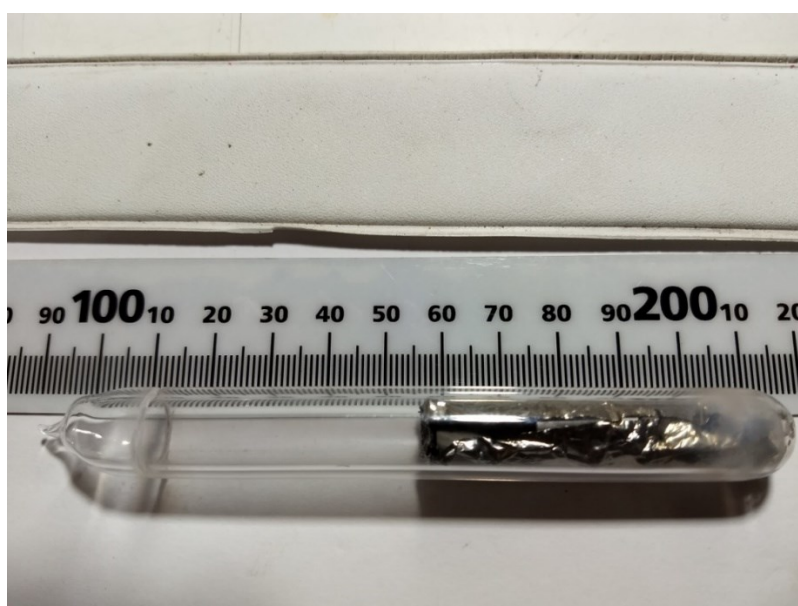


Figura 4.5 - Mistura homogênea precursora do compósito compactada envolta em uma folha de tântalo e selada à vácuo em tubo de quartzo, pronta para inserção em forno e tratamento térmico. Fonte o autor.

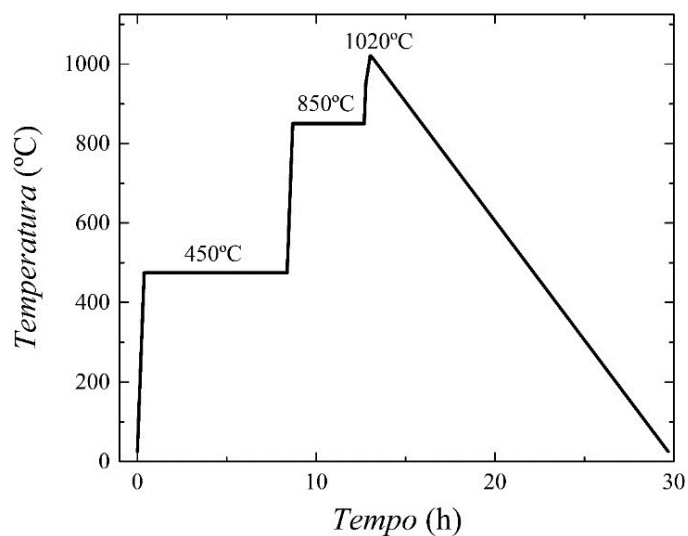


Figura 4.6 – Tratamento térmico realizado para síntese do compósito. O patamar em 450 °C foi realizada para remoção de umidade, o patamar em 850 °C para a absorção de gases pela folha de tântalo e o último patamar em 1020 °C para a sinterização do compósito. Fonte o autor.

## 4.2. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Medidas de difração de raios X por pó (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker, modelo D8 Advance (Figura 4.7) equipado com um tubo de Cu com  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$  na geometria Bragg-Bretano. Todas as medidas foram realizadas com uma voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. O intervalo do ângulo em  $2\theta$  foi de  $15^\circ$ - $100^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$ , em todas as medidas. O equipamento está localizado no Campus de Vitória do Instituto Federal do Espírito Santo – IFES.



Figura 4.7 – Fotos do difratômetro de raios X Bruker, modelo D8 Advance. Fonte: Publicidade Bruker [82].

### 4.3. MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Basicamente, o susceptômetro é constituído de um enrolamento primário e duas bobinas secundárias (Figura 4.8 e Figura 4.9), sendo que no enrolamento primário onde é colocada uma tensão alternada como sinal de entrada. Desta forma, será induzida tensão alternada nos dois enrolamentos secundários. Quando não há amostra no interior da bobina o sinal de tensão induzida é igual nas suas bobinas secundárias, de tal forma que se os dois sinais na bobina forem subtraídos o resultado será nulo. Por outro lado, quando se coloca uma amostra numa das bobinas do secundário o sinal da diferença entre as duas bobinas altera gerando sinal de indicação de susceptibilidade magnética.

Para a realização de experimentos pode se acoplar junto ao susceptômetro um sistema de aquecimento para variação de temperatura e estudar a variação de magnetização em função da temperatura. De forma similar, pode ser acoplado sistema de compressão da amostra para estudo da variação da magnetização com a pressão.

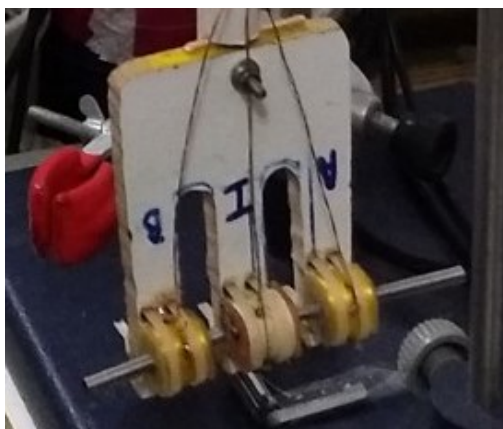


Figura 4.8 - Foto do enrolamento primário, ao centro, e enrolamentos secundário laterais, onde entre os espaços vazios entre os enrolamentos primários e secundários o corpo de prova é inserido para realização de medições. Fonte o autor.

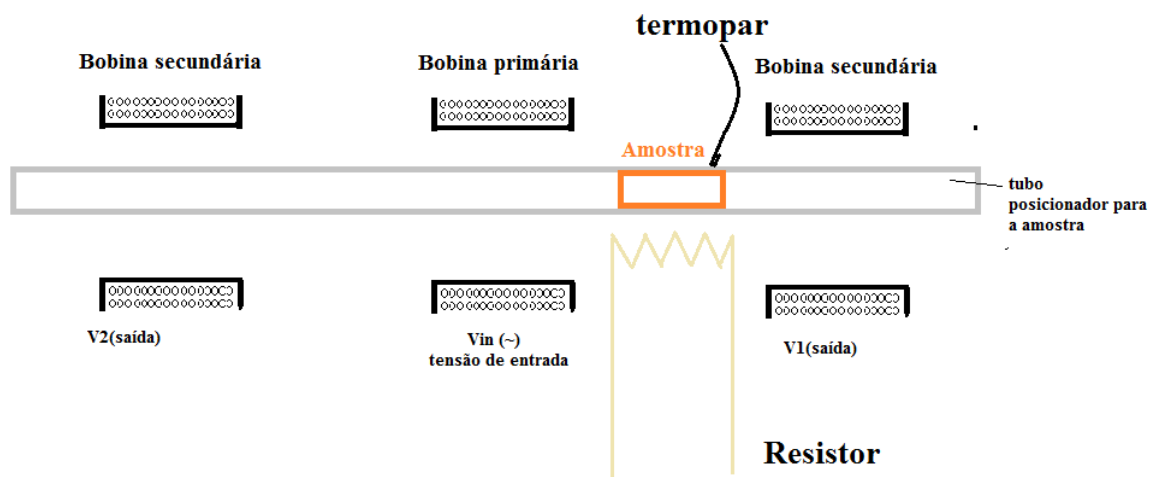


Figura 4.9 – Esquema gráfico da composição do susceptômetro mostrado na Figura 4.8 em visão de corte transversal. A figura mostra o tubo onde a amostra é inserida, a bobina primária de indução do campo AC, as bobinas secundárias, o resistor para aquecimento e sensor termopar. Fonte o autor.

#### 4.4. MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X

As medidas de microtomografia de raios X da amostra 316L/SYCRO foi realizada por um tomógrafo marca Bruker, modelo Skyscan 1173. Os parâmetros utilizados para realizar a medida foram uma voltagem de 30 kV, potência de 8 W e um tamanho de pixel de 5,34  $\mu\text{m}$ .

#### 4.5. MEDIDAS DE COMPRESSÃO MECÂNICA

Medidas de compressão mecânica foram realizadas em uma máquina universal de teste marca EMIC, modelo DL 10000, equipada com uma célula Trd 28. A taxa de compressão utilizada foi de  $1,6 \times 10^{-3}$  s em todas as medidas. Esta taxa é considerada uma taxa quase estática.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. SÍNTESE

Nossa análise visual indicou que as amostras não apresentaram falhas ou trincas. As amostras foram rotuladas como 316L e 316L/SYCRO. As massas, diâmetros médios, comprimentos médios, densidades aparente e densidades teóricas obtidas após a síntese das amostras 316L e 316L/SYCRO são mostrados na Tabela 5.1. Verifica-se na Tabela 5.1 que a densidade aparente não apresentou variação entre as amostras, considerando as barras de incertezas.

Tabela 5.1 – Massa, diâmetros médios, densidade aparente e densidade teórica das amostras 316L e 316L/SYCRO. Os valores em parênteses representam as incertezas na última casa decimal.

Amostra	Massa (g)	D <sub>0</sub> (mm)	L <sub>0</sub> (mm)	$\rho_0$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{teo}$ (g/cm <sup>3</sup> )
316L	0,8883(1)	4,9(1)	8,3(3)	5,5(3)	7,884(1)
316L/SYCRO	0,8816(1)	4,9(3)	8,1(3)	5,8(3)	7,807(1)

### 5.2. Micro Tomografia ( $\mu$ TC)

As imagens obtidas através de  $\mu$ TC para o composto 316L/SYCRO são mostradas na Figura 5.1. As imagens obtidas mostraram um compósito com uma matriz sólida de 316L, apresentando poucos poros e/ou trincas. Também foi observada uma distribuição 3D homogênea das partículas de SYCRO no compósito.

Os resultados das análises das imagens são mostrados na Tabela 5.2. Foi observado que mais de 94% das partículas apresentam tamanho menor que 37  $\mu$ m e que a macroporosidade observada é menor que 0,001%. Levando em consideração que a amostra não é um cilindro perfeito e que a técnica  $\mu$ TC possui precisão do volume real da peça, a densidade calculada com o volume fornecido pela  $\mu$ TC (Tabela 5.2) pela massa fornecida na Tabela 5.1 para o compósito foi de  $\rho^* = 6,520 \pm 0,002$  g/cm<sup>3</sup>, que é menor do que a densidade teórica do 316L ( $\rho_{316L} = 7,884 \pm 0,002$  g/cm<sup>3</sup>) e da perovskita dupla SYCRO ( $\rho_{SYCRO} = 7,110 \pm 0,002$  g/cm<sup>3</sup>). Também é menor que a densidade aparente observada após sinterização (Tabela 5.1), devido à precisão limitada. Apesar da  $\mu$ TC indicar uma baixa macroporosidade, a diferença de densidade de  $\approx 17\%$  em relação ao valor teórico para o compósito de  $\rho_{teo} = 7,807$  g/cm<sup>3</sup> ( $\rho_{total} = 0,9\rho_{316L} + 0,1\rho_{SYCRO}$ ) se justifica porque a técnica  $\mu$ TC utilizada neste trabalho não avalia poros abertos, nem poros fechados e partículas menores que 5,34

$\mu\text{m}$ . Logo, isso indica que a maior parte da porosidade se dá por poros abertos ou por poros fechados menores que  $5,34 \mu\text{m}$  (limite de precisão do  $\mu\text{TC}$ ).

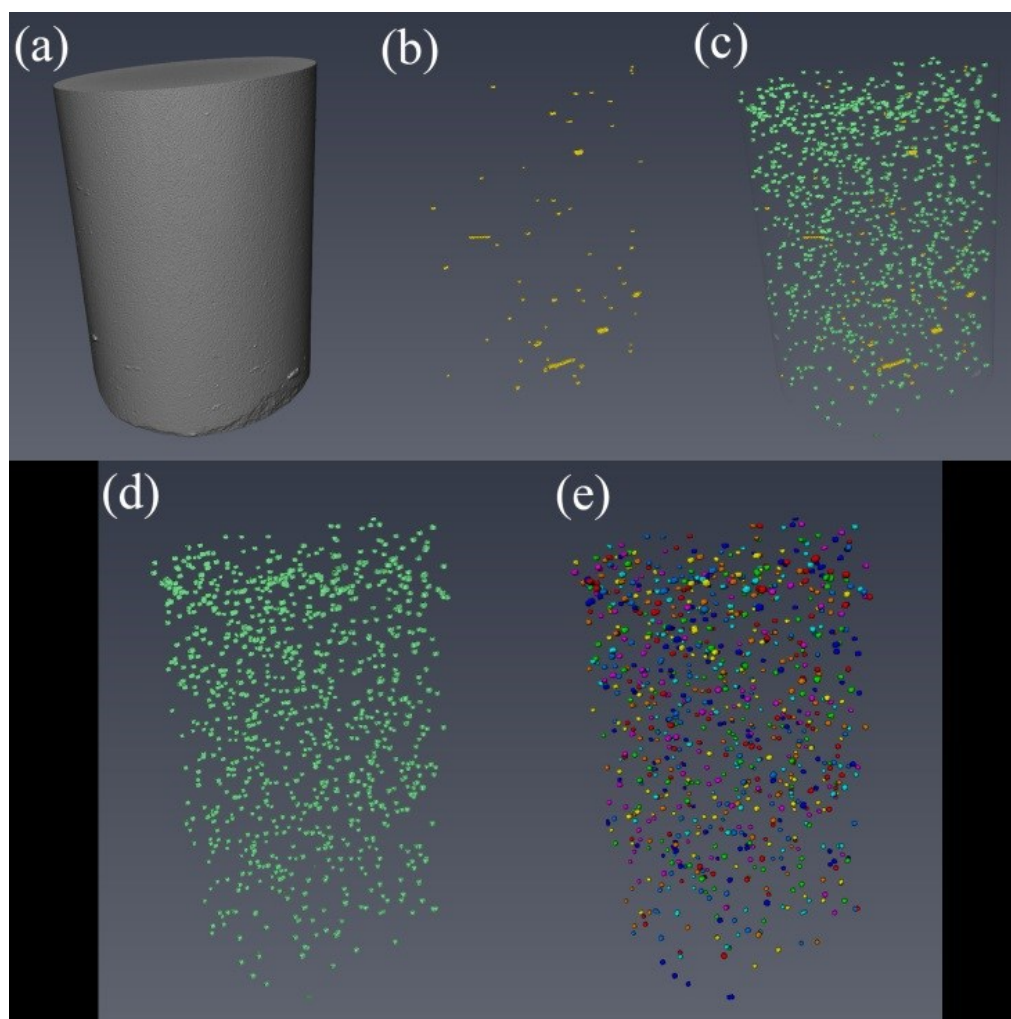


Figura 5.1 – Representação visual da  $\mu\text{TC}$  da amostra 316L/SYCRO. (a) Visão externa da amostra representando a matriz de aço 316L. (b) Forma, tamanho e distribuição de poros fechados e/ou trincas observados. (c) Forma, tamanho e distribuição de poros fechados e/ou trincas (amarelo) e partículas de SYCRO. (d) Forma, tamanho e distribuição das partículas de SYCRO. (e) Distribuição das partículas de SYCRO por tamanho (cores diferentes). Fonte o autor.

Tabela 5.2 – Resumo dos parâmetros utilizados e resultados encontrados para poros fechados, trincas e partículas de SYCRO através de  $\mu$ TC no composto 316L/SYCRO.

Descrição	Abreviação	Valor	Unidade
<b>Tamanho do Pixel</b>		<b>5,34173767</b>	$\mu\text{m}$
<b>Volume Total da Amostra</b>	TV	<b>135,2155239</b>	$\text{mm}^3$
<b>Volume das partículas de SYCRO</b>	Obj.V	<b>0,02008479</b>	$\text{mm}^3$
<b>Porcentagem das partículas de SYCRO no volume total</b>	Obj.V/TV	<b>0,01485391</b>	%
Área superficial total da amostra	TS	163,6698225	$\text{mm}^2$
Área superficial da partícula SYCRO	Obj.S	4,07347447	$\text{mm}^2$
Número de partículas de SYCRO analisadas	Obj.N	946	
<b>Distribuição do tamanho das partículas de SYCRO</b>	St.Th		
<b>Intervalo</b>	<b>Média</b>	<b>Volume</b>	<b>Porcentagem no volume total</b>
<b>mm</b>	<b>mm</b>	<b><math>\text{mm}^3</math></b>	<b>%</b>
<b>0,00534 - &lt;0,01603</b>	0,01068	<b>0,00288321</b>	<b>13,922</b>
<b>0,01603 - &lt;0,02671</b>	0,02137	<b>0,00889154</b>	<b>42,2252</b>
<b>0,02671 - &lt;0,03739</b>	0,03205	<b>0,00818613</b>	<b>38,8753</b>
<b>0,03739 - &lt;0,04808</b>	0,04273	<b>0,00109652</b>	<b>5,2073</b>
Volume dos poros	Obj.V	0,00208045	$\text{mm}^3$
Porcentagem do volume de poros	Obj.V/TV	0,00153862	%
Área superficial dos poros	Obj.S	0,42344672	$\text{mm}^2$
Conectividade dos poros	Conn	13	
Número de poros analisados	Obj.N	72	

### 5.3. MEV E EDS

Imagens de elétrons secundários e retroespalhados em resolução de 500 X de uma das faces do compósito 316L/SYCRO são mostradas na Figura 5.2a e Figura 5.2b. É possível observar através das imagens que o 316L/SYCRO apresenta uma matriz sólida (região escura/cinza) e com algumas regiões com precipitação (regiões claras). As regiões claras sugerem ser partículas de SYCRO.



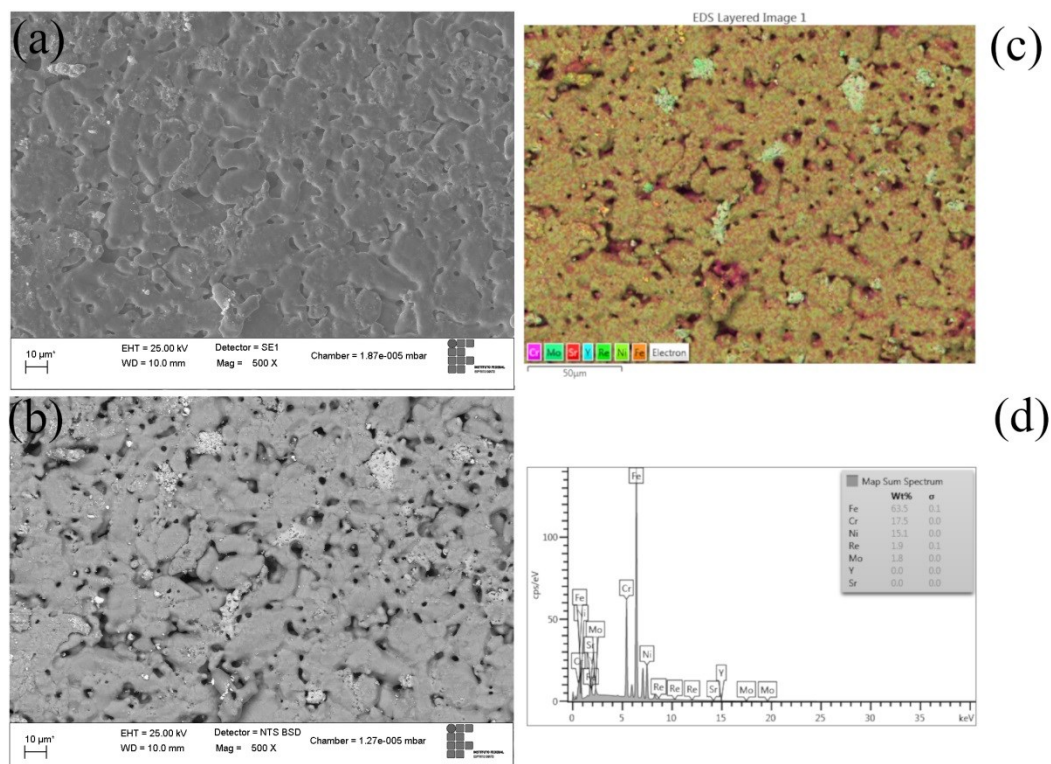


Figura 5.2 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 316L/SYCRO. (a) Imagem de elétrons secundários em 500 X. (b) Imagem de elétrons retroespalhados em 500 X. (c) Mapa de espectroscopia de energia dispersiva em 500 X e espectro de dispersão (d). Fonte o autor.

As imagens indicam tamanho de partículas de SYCRO que estão entre  $0,8 \mu\text{m}$  até  $10 \mu\text{m}$  o que está de acordo com o observado nos resultados da  $\mu\text{TC}$ . Também foi observado poros abertos e partículas de SYCRO com dimensões menores que  $10 \mu\text{m}$ .

A Figura 5.2c e Figura 5.2d mostram uma análise de EDS análise do tipo mapa em 500 X. Os resultados mostraram a presença de Re na estrutura, o que confirma a precipitação do SYCRO no compósito. No intuito de investigar melhor essas regiões, uma análise de EDS do tipo linha foi realizada em uma dessas regiões com uma ampliação de 3000 X (Figura 5.3). De acordo com que se aproxima da região mais clara (ponto B), os íons de Y e Re aumentam, o que confirma mais uma vez a presença de SYCRO no compósito. O ponto C representa a região de interface entre a matriz de 316L e SYCRO.

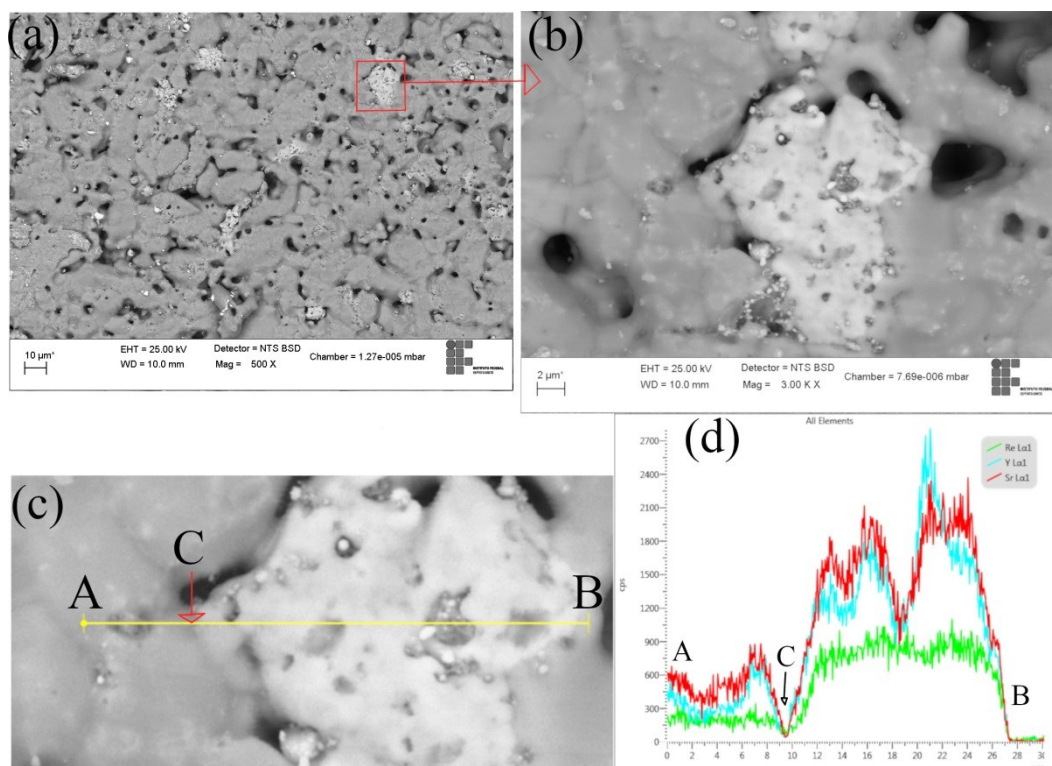


Figura 5.3 - Imagem de elétrons retroespalhados em 500 X (a) com aproximação em 3000 X da região indicada com seta (vermelha) (b). EDS em linha da região aproximada (c) do ponto A ao ponto B. O ponto C em destaque representa a fronteira entre o grão de aço 316L e o grão da perovskita SYCRO. (d) Gráfico de dispersão em função da distância percorrida pela linha. Os pontos A, B e C são os pontos destacados na Figura (c). Fonte o autor.

#### 5.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Resultado da análise de Rietveld dos difratogramas de DRX de ambas as amostras são mostrados nas Figura 5.4 e Figura 5.5. Foi observada uma diminuição do parâmetro de rede da matriz de aço e uma redução de 0,2% do volume da célula unitária do aço com a inclusão da dupla perovskita. Esse resultado é mostrado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Parâmetro de rede  $a$ , volume e porcentagem da fase de AISI 316L nos compostos 316L e 316L/SYCRO

Amostra	$a$ (Å)	Vol (Å <sup>3</sup> )	%316L
316L	3,59488 (2)	46,457(1)	99,9%
316L/SYCRO	3,59216 (4)	46,352(1)	99,9%

Também foi observada uma texturização da amostra 316L nos planos (111), (220) e (200), indicados na Figura 5.5. Já na amostra SYCRO foi observada somente uma pequena orientação dos planos (111). Essa observação sugere que a inclusão da perovskita dupla na matriz de aço diminui a mobilidade das partículas de aço no processo de compactação, minimizando o processo de texturização. A porcentagem da fase SYCRO encontrada a partir

do refinamento Rietveld foi de 0.1%, o que pode estar relacionado à limitação instrumental do equipamento utilizado.

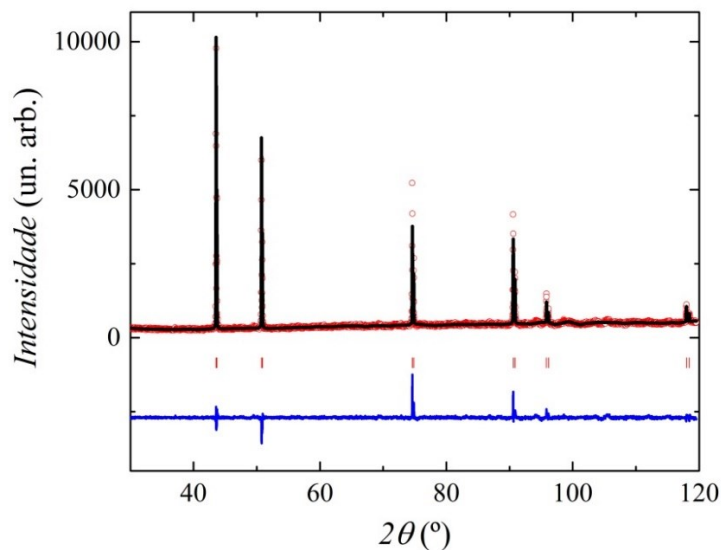


Figura 5.4 – Difratograma de difração de raios X com análise pelo método numérico de Rietveld do composto 316L em forma de bulk. Os círculos abertos (vermelho) representam os dados experimentais, a linha sólida (preta) representa a curva ajustada pelo método de Rietveld, os traços (vermelho) abaixo da linha representa os planos cristalográficos e a linha sólida (azul) abaixo representa a diferença entre os dados experimentais e a curva ajustada. Figura do autor.

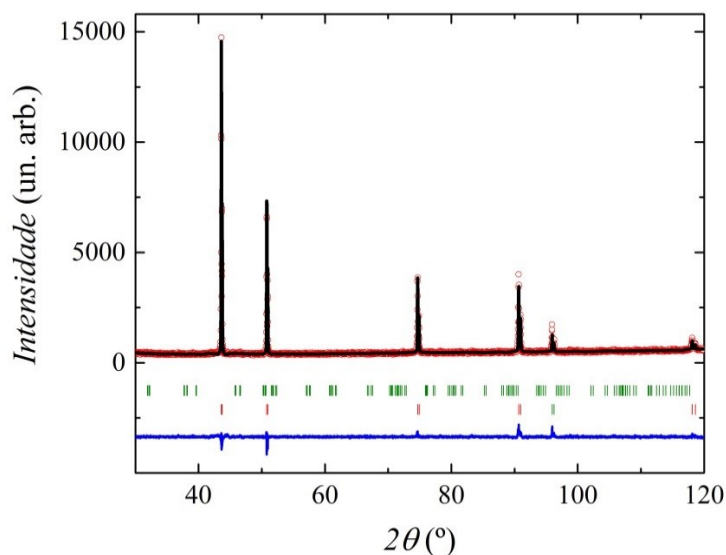


Figura 5.5 – Difratograma de difração de raios X com análise pelo método numérico de Rietveld do compósito 316L/SYCRO em forma de bulk. Os círculos abertos (vermelho) representam os dados experimentais, a linha sólida (preta) representa a curva ajustada pelo método de Rietveld, os traços (vermelho) abaixo da linha representa os planos cristalográficos e a linha sólida (azul) abaixo representa a diferença entre os dados experimentais e a curva ajustada. Figura do autor.

## 5.5. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

A curva obtida pela medida de susceptibilidade magnética c.a. para o compósito 316L/SYCRO é mostrada na Figura 5.6. O comportamento observado para a  $\chi$  do 316L/SYCRO é similar ao observado para o composto SYCRO e reportado por Orlando *et al.* [46], apresentando  $T_C$  próximo de 635 K.

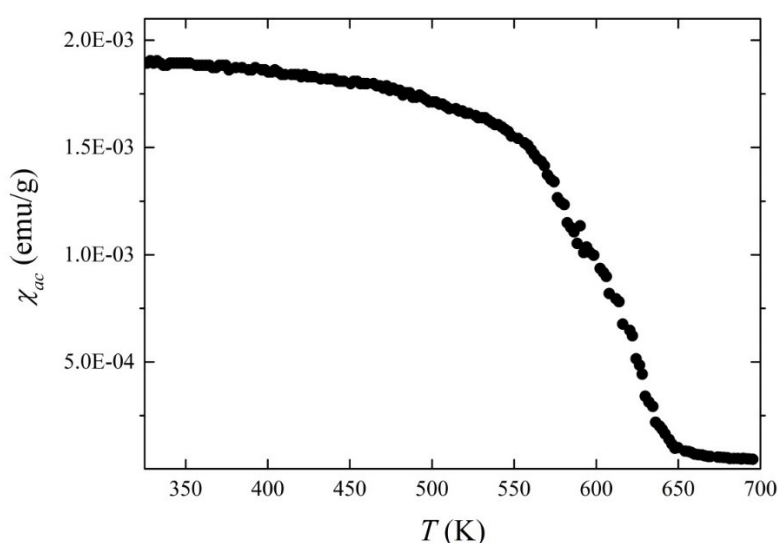


Figura 5.6 – Medida susceptibilidade magnética AC. com variação de temperatura. O campo aplicado foi de 1000 Oe. Figura do autor.

Levando em consideração que o bulk de 316L não apresentou resposta magnética, sugere-se que a resposta magnética observada para o 316L/SYCRO é devido somente a presença da perovskita dupla  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$  em meio a matriz de aço. O comportamento magnético similar à cerâmica magnética SYCRO confirma, com sucesso, a síntese de um compósito metal-cerâmico magnético com alta  $T_C$ .

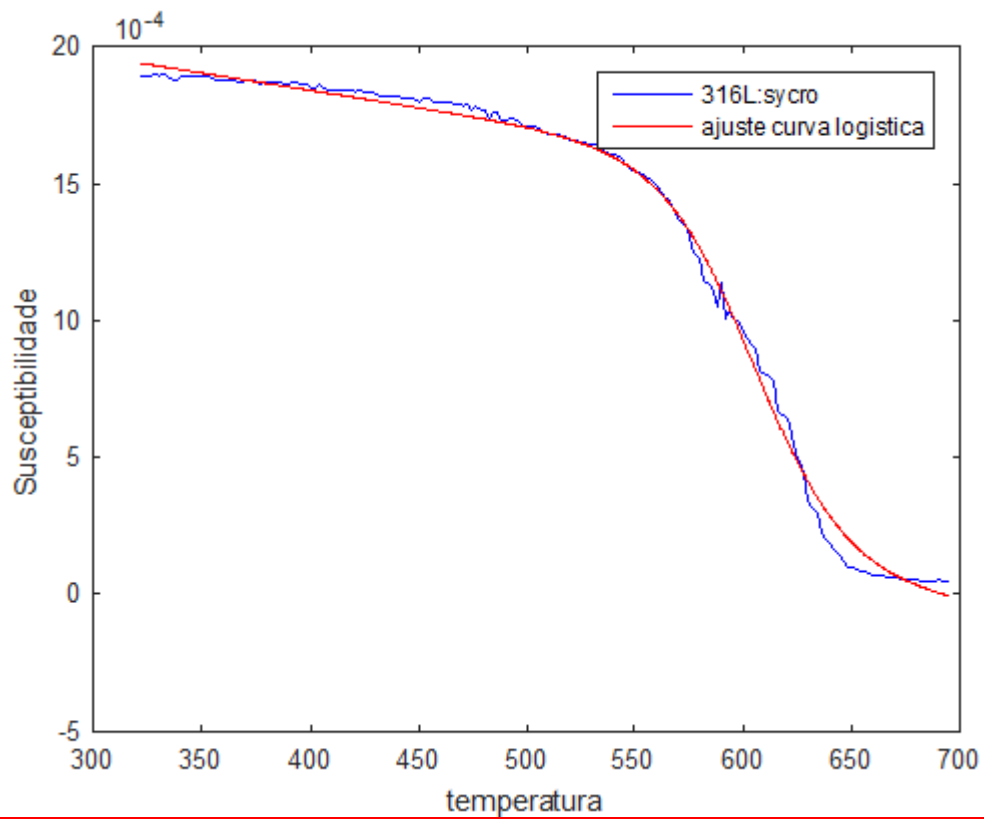


Figura.5.7 - Ajuste de curva logística com acréscimo linear onde foi utilizado  $T_c=640$  K como sugerido por autores Kato *et al.* [37]. Figura do autor.

Modelo Geral:

$$\chi(T) = \frac{a}{b + \exp\left(\frac{T-640}{d}\right)} - e * \frac{T}{640} + f \quad (7a)$$

Parâmetros ajustáveis do modelo geral com 95% de confiabilidade:

$$\begin{aligned} a &= -0.007709 \quad (-0.008623, -0.006795) \\ b &= 5.157 \quad (4.432, 5.881) \\ d &= -21.1 \quad (-22.5, -19.7) \\ e &= 0.0008069 \quad (0.0007148, 0.0008991) \\ f &= 0.002344 \quad (0.002283, 0.002405) \end{aligned}$$

O comportamento se ajusta melhor quando acrescido um termo linear no final da equação Ajuste de curva logística com  $T_c=640$ K onde foi obtido por Kato *et al.* [37].

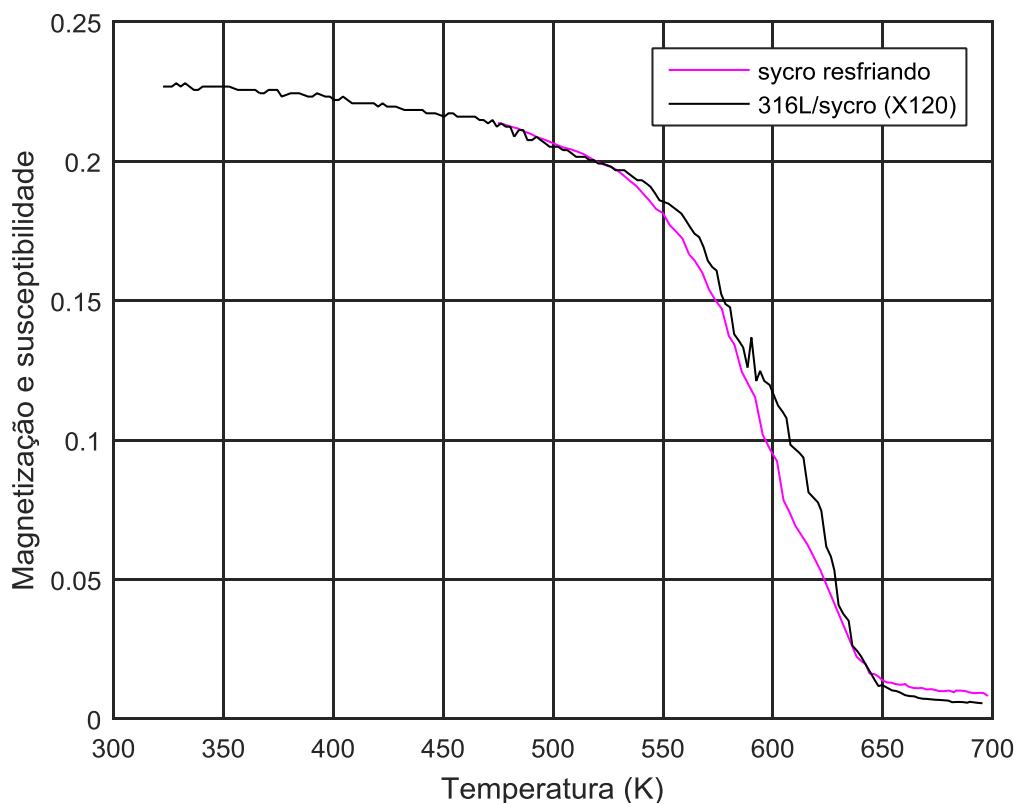


Figura 5.8 - Sobreposição do gráfico das medidas de susceptibilidade magnética do compósito 316L/SYCRO e magnetização pó de SYCRO para efeito comparativo, durante o resfriamento. Ou seja, temos antes e depois do compósito. Figura do autor.

Neste caso as curvas indicam o mesmo comportamento qualitativo na relação entre magnetização do pó e da susceptibilidade do compósito. Como consequência, podemos assumir que uma possível redução do conteúdo de oxigênio nas partículas de SYCRO dissolvidas na matriz 316L não foi detectada. Da mesma forma, assumimos que efeitos de tensões mecânicas são desprezíveis, quando comparamos as curvas acima.

## 5.6. RESULTADOS DE ENSAIO DE COMPRESSÃO

As curvas obtidas no ensaio de compressão são mostradas na Figura 5.8. Não houve variação de massa significativa de ambas as amostras após o ensaio. Foi observada uma recuperação elástica de aproximadamente 12% e 16% para a amostra 316L e 316L/SYCRO,

respectivamente. A amostra 316L mostrou trincas e falhas aparentes após o ensaio (Figura 5.7).

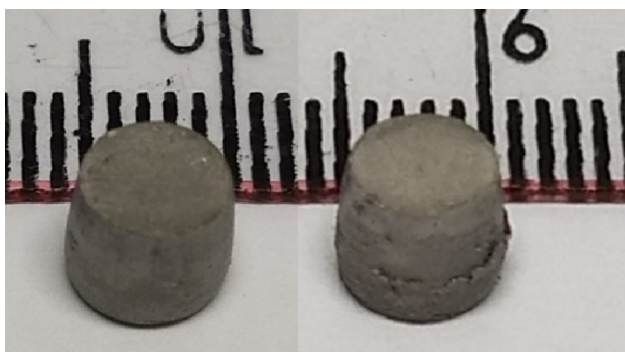


Figura 5.7 – fotos montadas lado a lado após ensaio de compressão, sendo a amostra da esquerda a amostra 316L/SYCRO, e à direita a foto da amostra de referência 316L após ensaio de compressão. Fonte o autor.

A análise anterior indicou que a densidade calculada pela  $\mu$ TC (Tabela 5.2) apresentou uma redução de 17% em relação a densidade ideal do compósito. A diferença entre a densidade ideal e a calculada sugere que 17% do compósito é formado por poros menores que 5  $\mu$ m não detectáveis na  $\mu$ TC. Logo, sugerimos que a resposta mecânica de ambas as amostras (Figura 5.8) apresenta uma característica típica de compostos tipo esponja (“*foam*”), o que entendemos estar associado à microporosidade presente nas amostras.

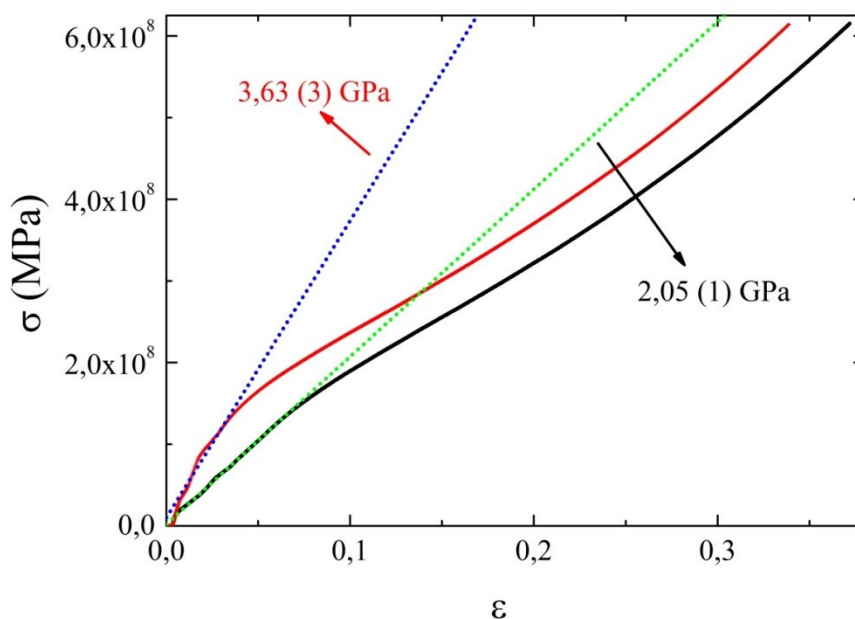


Figura 5.8 - Resultado do ensaio de compressão no equipamento EMIC (força x deformação) com o ajuste linear para a região abaixo de 5% de deformação. A carga máxima aplicada em ambos os corpos de prova foram idênticas ( $F_{max}=11600$  N). Figura do autor.

Para determinar o Módulo de Young ( $E$ ) das amostras 316L e 316L/SYCRO foi ajustado, nas curvas de compressão mecânica obtidas, funções lineares do tipo  $\sigma = E\epsilon + \sigma_0$  em duas regiões distintas, abaixo e acima de 5% de deformação. As retas obtidas no ajuste são mostradas na Figura 5.8 e Figura 5.9.

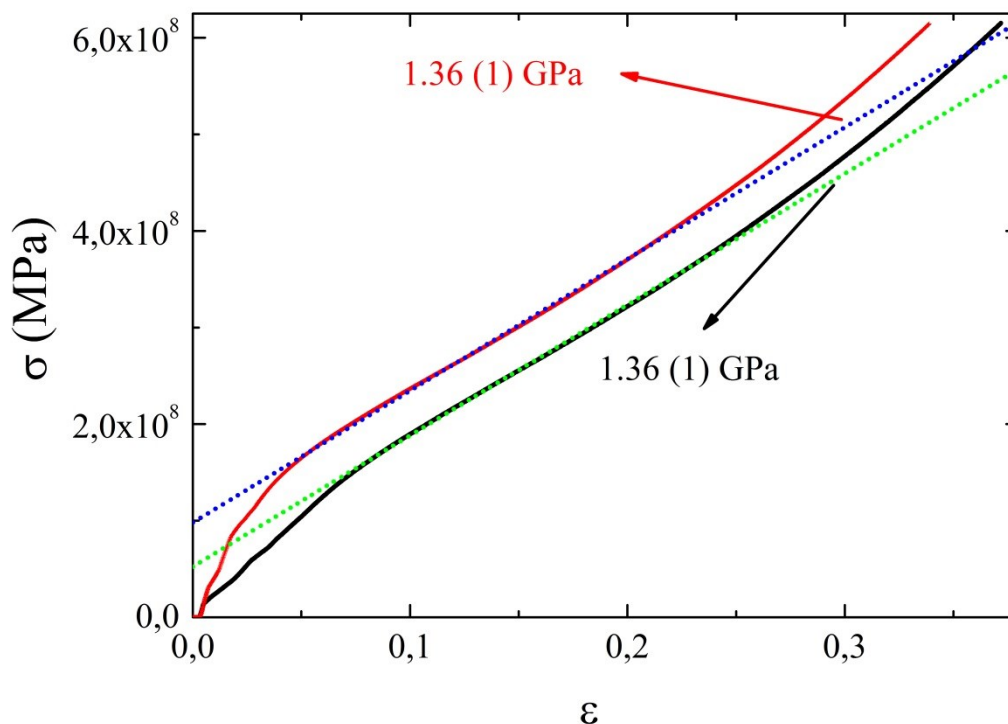


Figura 5.9 - Resultado do ensaio de compressão no equipamento EMIC (força x deformação) com o ajuste linear para a região acima de 5% de deformação. A carga máxima aplicada em ambos os corpos de prova foram idênticas ( $F_{\max}=11600$  N). Figura do autor.

A primeira região ajustada é considerada a região elástica e foi encontrado valores para o Módulo de Young de  $2,05 \pm 0,01$  GPa e  $3,63 \pm 0,03$  GPa para as amostras 316L e 316L/SYCRO, respectivamente. A segunda região é considerada a região plástica. Para esta região obtivemos um mesmo  $E$  para ambas as amostras, de  $1,36 \pm 0,01$  GPa. Os valores obtidos em ambas as regiões são duas ordens de grandeza menor que o módulo de elasticidade encontrado na literatura para o aço AISI 316L, que é de  $\sim 190$  GPa. Esta diminuição faz com que o material seja mais maleável em relação ao aço de referência.

Nota-se que os módulos de elasticidade de ambas as amostras têm valores próximos numericamente para a região acima de 5% de deformação. Em termos de energia de deformação, a energia empregada na amostra 316L/SYCRO sinterizada é maior que na



amostra de referência, ou seja, o aumento de rigidez foi apenas na parte inicial até deformações em torno de 5%.

As imagens obtidas por MEV para o compósito mostraram a presença de micro vazios e partículas de SYCRO menores de 5  $\mu\text{m}$ . Essa observação instigou a aplicar, nas curvas de compressão obtidas nos ensaios mecânicos, o modelo de compressão para materiais compósitos esponjosos. O modelo utilizado neste trabalho foi reportado inicialmente por Avalor *et al.* (Equação 7) [83] para sólidos celulares e posteriormente adaptado por Peroni *et al.* (Equação 8) [84] para compósitos metálicos esponjosos com taxas de compressão diferentes. Os modelos são descritos por:

$$\sigma = A \left( 1 - e^{-\left(\frac{E}{A}\right)\varepsilon(1-\varepsilon)^m} \right) + B \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^p, \quad (8)$$

$$\sigma = A(1 - e^{-m\varepsilon}) + B \left( \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^p, \quad (9)$$

onde  $\sigma$  é a tensão de engenharia,  $\varepsilon$  a deformação de engenharia,  $E$  é o módulo de elasticidade,  $A$  e  $B$  parâmetros dependentes da densidade que descrevem a região elástica+platô e a região de densificação, respectivamente.  $m$  e  $p$  são expoentes dos modelos e independentes da densidade, sendo o parâmetro  $m$  ligado a região elástica+platô e o parâmetro  $p$  ligados à região de densificação. O modelo que melhor se ajustou para a amostra sinterizada 316L foi o apresentado na Equação 8 e para o compósito 316L/SYCRO, o modelo apresentado na Equação 7. As curvas obtidas no ajuste desses modelos são mostradas para ambas as amostras na Figura 5.10.

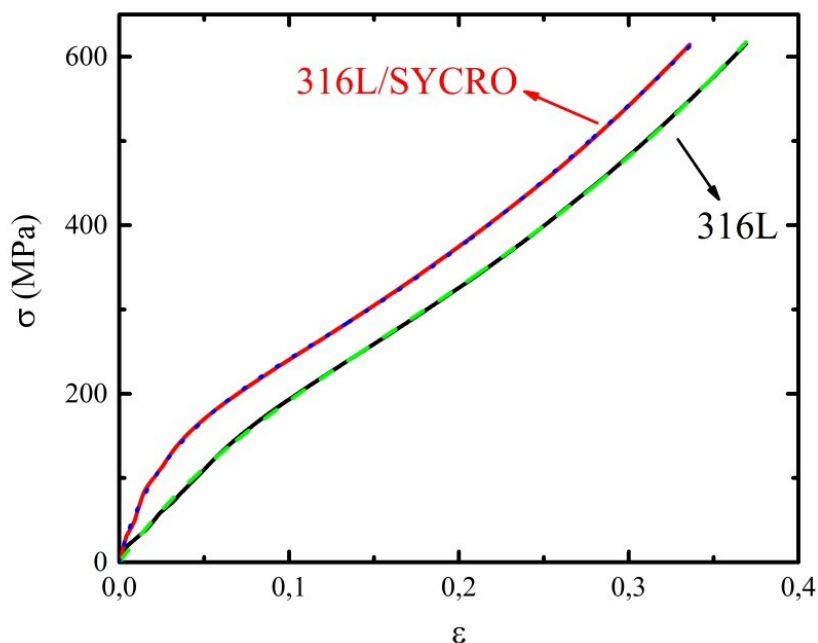


Figura 5.10 – Modelo de esponja ajustado para as amostras de 316L e 316L/SYCRO. Figura do autor.

Para a amostra sinterizada 316L, o modelo ajustou em valores de  $A=148$  MPa e  $B=842$  MPa. O valor encontrado para o parâmetro  $m$  foi de  $m=14,9$  e o parâmetro  $p$  convergiu para o valor de  $p=1,1$ . O compósito 316L/SYCRO, por sua vez, mostrou valores de  $A=163$  MPa para e  $B=1,01$  GPa. Os parâmetros  $m$  e  $p$  convergiram para valores  $m=18,5$  e  $p=0,7$ . O módulo de elasticidade encontrado para o 316L/SYCRO foi de 3,36 GPa, valor bem próximo do encontrado pelo ajuste linear na região abaixo de 5% de deformação, o que indica um comportamento mecânico de material esponjoso.

O aumento do parâmetro  $B$  (Equação 8 e 9) do compósito 316L/SYCRO em comparação ao sinter 316L indica um maior valor de energia para atingir a zona de densificação deste material. Este aumento está relacionado a presença de um número mais elevado de micro vazios compósito 316L/SYCRO (comprovado pela  $\mu$ CT e pelo MEV) em relação amostra sinterizada 316L.

Considerando o parágrafo acima, destaca-se neste trabalho a facilidade de programar propriedades mecânicas e físicas (compressibilidade e magnetização) na fabricação de peças. Portanto, vemos que o material agregou propriedade magnética, melhorou as características químicas (resistência a degradação por umidade) e manteve sua característica metálica (conformabilidade).

Notou-se que não houve variação de massa relevante durante os experimentos de compressão, ou seja, as amostras não se desfragmentaram mostrando a boa condição mecânica e estrutural dos corpos de prova (CDPs). Após o ensaio observou-se que a recuperação elástica foi de 15% .

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados de magnetização da cerâmica dopada com Itrio (SYCRO) em relação à SCRO indicam um aumento de ~90% na intensidade da magnetização em temperatura ambiente (~300 K). Esse aumento não representa um aumento na magnetização propriamente dita, mas sim um aumento da susceptibilidade magnética na mesma temperatura. Esse aumento indica que a cerâmica dopada tornou-se mais susceptível ao mesmo campo magnético, quando comparada com a não dopada (SCRO). Conseqüentemente, a cerâmica dopada (SYCRO) apresenta uma dissipação de energia num campo AC menor que a cerâmica não dopada (SCRO).

O compósito 316L/SYCRO apresentou poucos poros e trincas, e uma distribuição tridimensional homogênea das partículas da cerâmica SYCRO. Mais que 94% das partículas encontradas por  $\mu$ TC apresentaram tamanho menor que 37  $\mu$ m. A densidade encontrada a partir de  $\mu$ TC para o compósito foi de  $\rho = 6,520 \text{ g/cm}^3$ . Essa densidade é menor que a densidade cristalográfica do aço 316L ( $\rho_{316L} = 7,884 \text{ g/cm}^3$ ) e da dupla perovskita SYCRO ( $\rho_{SYCRO} = 7,110 \text{ g/cm}^3$ ). As análises por  $\mu$ TC indicam uma baixa macroporosidade e uma diferença de densidade de 16% em relação ao valor teórico  $\rho_{teo} = 7,807 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_{teo} = 0,9\rho_{316L} + 0,1\rho_{SYCRO}$ ).

Medidas de MEV do compósito confirmam a homogeneidade da distribuição 3D das partículas na matriz de aço e confirmam a presença de microvazios. As medidas de EDS confirmam que as partículas encontradas são partículas da cerâmica SYCRO na matriz de aço. O método *Top-Down*, desenvolvido neste trabalho, utilizou um moinho de bolas para a redução do tamanho de partículas com posterior de síntese. Constatou-se que a moagem não foi efetiva para garantir a presença de partículas nanométricas em quantidades representativas.

O DRX comparativo entre as amostras de aço 316L sinterizado e do compósito aço 316L/SYCRO mostrou uma redução da textura da amostra 316L/SYCRO. Este comportamento sugere que a inclusão da cerâmica SYCRO diminui a mobilidade das partículas de 316L no processo de compactação, desfavorecendo a textura no compósito 316L/SYCRO.

Apesar das imagens de MEV não mostrarem uma estrutura do tipo esponja para o compósito 316L/SYCRO, a diferença de 17% entre a densidade teórica e a calculada por  $\mu$ CT e a baixa

macroporosidade observada nas análises de  $\mu$ CT, indicam uma estrutura de esponja com micro poros menores que  $5 \mu\text{m}$ .

A curva de susceptibilidade magnética AC realizada no compósito mostrou um caráter ferromagnético e comportamento similar ao observado no composto puro  $\text{Sr}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{CrReO}_6$  reportado por nosso grupo [46]. O ajuste descrito na Figura 5.7 comprova que os domínios magnéticos no compósito 316L/SYCRO se comportam de acordo com a curva logística. O resultado obtido no compósito metálico 316L/SYCRO indicou o sucesso do projeto, tendo em vista produzir uma peça com resistência mecânica, química e com propriedades ferromagnéticas similares a da cerâmica de SYCRO em temperatura ambiente e com alta  $T_c$ , como mostrado na Figura 5.8.

Medidas de compressão mecânica mostraram uma diminuição do módulo de elasticidade das amostras sinterizadas em aproximadamente 100 vezes comparado à referência do 316L presente na literatura. Foi também observado que o compósito 316L/SYCRO apresentou módulo de elasticidade maior que a amostra sinterizada de 316L, quando analisada a região elástica (<5% de alongamento) da curva de compressão. Verificou-se a boa aplicabilidade do modelo para materiais esponjosos em ambas amostras sinterizadas.

#### Trabalhos futuros

Como proposição futura, sugere-se:

1. A deposição de filmes finos em substratos do compósito; Melhoria da magnetização com a temperatura elevada, acima da temperatura crítica  $T_c$ ;
2. Medidas de Histerese magnética para analisar o campo coercivo do compósito 316L/SYCRO;
3. Medidas de Susceptibilidade magnética AC em função da frequência;
4. Aumentar a densidade do compósito utilizando temperaturas de tratamento mais elevadas.

# TRABALHOS PUBLICADOS ENTRE 2016-2019

## Journal of Alloys and compounds – 2016.

Journal of Alloys and Compounds 687 (2016) 463–469



Contents lists available at ScienceDirect

### Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>



## Effects of yttrium doping in ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$



M.T.D. Orlando<sup>a,\*</sup>, A.S. Cavichini<sup>a</sup>, J.B. Depianti<sup>a</sup>, J.L. Passamai<sup>a</sup>, J.R. Rocha<sup>a</sup>,  
J.F. Salvador<sup>a,b</sup>, C.G.P. Orlando<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 29075-910, Brazil

<sup>b</sup> Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 29056-255, Brazil

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 26 April 2016

Received in revised form

13 June 2016

Accepted 14 June 2016

Available online 16 June 2016

##### Keywords:

Double perovskite

Yttrium doping

Ceramic

Solid solution

Crystallography

Magnetic properties

#### ABSTRACT

Solid-state reactions carried out in a sealed quartz tube showed that the yttrium solubility limit in the ordered double perovskite  $\text{Sr}_2\text{Y}_x\text{CrReO}_6$  is  $x = 0.2$ . Using X-ray diffraction analysis and Rietveld refinement, it was possible to confirm the existence of a solid solution with a maximum yttrium (at.%) content of 10%. The compound obtained,  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$ , exhibited a microstructure with grain sizes similar to those of  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ . However, it was noticed that the volume of the unit cell had increased by 0.2%. The compound  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$  also exhibited an increase in magnetization of 10% with respect to that of  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  without there being a change in the critical temperature ( $\sim 640$  K) and with the characteristics of a structured crystalline solid solution being maintained. This suggested that  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$  can be used for the development and fabrication of spintronics devices.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.



## SÍNTESE E ESTRUTURA DO COMPOSITO METAL-CERÂMICO 316L/SYCRO\*

*José Firmino Salvador<sup>1</sup>  
HaimonDiniz Lopes Alves<sup>2</sup>  
Arthur Sant'AnaCavichini<sup>3</sup>  
Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando<sup>4</sup>*

### Resumo

O compósito formado de aço 316L com 10% de perovskita dupla  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$  (SYCRO) foi sinterizado com sucesso utilizando a nanotecnologia Top Down associada a metalurgia do pó. Imagens de MEV mostraram que as nanopartículas de SYCRO se depositaram na superfície do aço de forma homogênea. Os espectros de dispersão das imagens confirmaram a presença dos elementos Sr e Re espalhados de forma homogênea na superfície do compósito, o que corrobora com as imagens observadas por MEV. Medidas de difração de raios-X mostrou revelou que as partículas de SYCRO encontram-se embebidas na matriz do aço 316L. Susceptibilidade magnética a.c. mostrou que o compósito possui ferromagnetismo e Tc próximo ao encontrado na literatura para o composto cerâmico  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$ , o que certifica que a sinterização do compósito foi obtida com sucesso.

**Palavras-chave:** Composito; 316L;  $Sr_{1,8}Y_{0,2}CrReO_6$ ; Nanotecnologia; Microtomografia; DRX; MEV

## 9th Conference on Industrial Computed Tomography – 2019.

9th Conference on Industrial Computed Tomography, Padova, Italy (iCT 2019)

---

### Synthesis and characterization of metal-ceramic composite 316L/sycro

Haimon Alves<sup>1</sup>, José Firmino<sup>2</sup>, Arthur Cavichini<sup>3</sup>, Marcos Orlando<sup>4</sup>, Ricardo Tadeu<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Applied Physics and Thermodynamics Department, UERJ, RJ, Brazil, [alveshaimon@gmail.com](mailto:alveshaimon@gmail.com)

<sup>2</sup>Mechanical Engineering Program, IFES, Brazil, ES, [firmoinf@gmail.com](mailto:firmoinf@gmail.com)

<sup>3</sup>Physics Department, UFES, Vitória, ES, Brazil, [cavichiniart@gmail.com](mailto:cavichiniart@gmail.com)

<sup>4</sup>Physics Department, UFES, Vitória, ES, Brazil, [mtdorlando@gmail.com](mailto:mtdorlando@gmail.com)

<sup>5</sup>Nuclear Engineering Program, UFRJ, Cidade Universitária, RJ, Brazil, [ricardo@lin.ufrj.br](mailto:ricardo@lin.ufrj.br)

#### Abstract

The composite formed by 316L steel with 10% of  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$  (SYCRO) double perovskite was successfully sintered using Top Down nanotechnology associated with powder metallurgy. SEM images showed that the SYCRO nanoparticles were deposited on the steel surface homogeneously. The scattering spectra of the images confirmed the presence of the Sr and Re elements scattered homogeneously on the surface of the composite, which corroborates the images observed by SEM. X-ray microtomography showed a solid build, with few pores and cracks, and a 3D distribution of the main components. X-ray diffraction measurements showed that SYCRO particles were embedded in the 316L steel matrix. Magnetic susceptibility a.c. showed that the composite has ferromagnetism and Tc close to that found in the literature for the ceramic composite  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$ , which certifies that the sintering of the composite was obtained successfully.

**Keywords:** Composite; 316L;  $\text{Sr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrReO}_6$ ; Nanotechnology; Microtomography; XRD; SEM

#### 1 Introduction

Austenitic steel 316L (S31603) contains a low carbon content (0.03%) and has high resistance to general corrosion, PIT corrosion, intragranular corrosion and corrosion embrittlement under high mechanical stress (1, 2). Because it is a widely used

More info about this article: <http://www.ndt.net/?id=23678>





## REFERÊNCIAS

1. TOFAIL, S. A. M. et al. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. **Materials Today**, 21. 22-37.
2. ATWATER, M. A. et al. Solid State Porous Metal Production: A Review of the. **Advanced Engineering Materials**, 20, 2018. 1700766(1-33).
3. HERZOG, D. et al. Additive manufacturing of metals. **Acta Materialia**, 2016. 371-392.
4. ZADI-MAAD, A.; ROHIB, R.; IRAWAN, A. Additive manufacturing for steels: a review. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, 285, 2017. 012028.
5. MARBURY, F. **Characterization of SLM Printed 316L Stainless Steel and Investigation of Micro Lattice Geometry**. California Polytechnic State University. [S.l.], p. 35. 2017.
6. GORSSEA, S. et al. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, 18, 2017. 584-610.
7. KUNDU, S. et al. Direct metal laser sintering of TiN reinforced Ti6Al4V alloy based metal matrix composite: Fabrication and characterization. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 2018, 97. 2635–2646.
8. VASALA, S.; KARPPINEN, M. A2B'B'O6 perovskites: A review. **Progress in Solid State**, 43, 2015. 1-36.
9. ELKHALIG, M. M. S. H. Investigation on structural, electronic and magnetic properties of perovskites SrMO<sub>3</sub> (M = Mn and Co) via GGA and GGA+U methods. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, 2, n. 115-122, 2017.
10. COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, 1992. 136-138.
11. NEATON, J. B. et al. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B**, 2005. 014113.
12. PI, L. et al. Substitution at the Ru site in the itinerant ferromagnet SrRuO<sub>3</sub>. **J. Phys.: Condens. Matter**, 2002. 7391.
13. MIZUSAKI, J. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical properties of perovskite-type oxide electrode materials. **Solid State Ionics**, 1, 1992. 79-91.
14. DHO, J. et al. Colossal magnetoresistance in perovskite manganite induced by localized moment of rare earth ion. **Solid State Commun.**, 3, 2003. 143-147.
15. LI, R.-W. AFM lithography and fabrication of multifunctional nanostructures with perovskite oxides. **Int. J. Nanotechnol.**, 6, 2009. 1067-1085.
16. FERGUS, J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors, Sen. **Sen. Actuators, B: Chem.**, 123, 2007. 1169-1179.
17. BONANOS, N.; KNIGHT, K. S.; ELLIS, B. Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell applications. **Solid State Ionics**, 1995. 161-170.
18. YAMAURA, H.; YAHIRO, T. I. H.; OKADA, G. Cathodic polarization of strontium-doped lanthanum ferrite in proton-conducting solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, 176, 2005. 269-274.
19. FIERRO, J. **Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides**. [S.l.]: Boca Raton: CRC Press., 1992.
20. TURREN-CRUZ, S.-H. et al. Enhanced charge carrier mobility and lifetime suppress hysteresis and improve efficiency in planar perovskite solar cells. **Energy Environ. Sci.**,

- n. 11, 2018. 78-86. DOI: 10.1039/C7EE02901B.
21. KOBAYASHI, K. I. et al. **Nature**, 1998. 677.
  22. HOSSAINA, A.; BANDYOPADHYAY, P.; ROY, S. An overview of double perovskites  $A_2B'B''O_6$  with small ions at A site: Synthesis, structure and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, 2017. 414-427.
  23. PICKETT, W. E.; SINGH, D. J. Electronic structure and half-metallic transport in the  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  system. **Physical Review B**, 1996. 1146.
  24. CAVA, R. J. et al. Superconductivity near 30 K without copper: the  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  perovskite. **Nature**, 1988. 814-816.
  25. GOODENOUGH, J. B.; LONGO, J. M. Numerical data and functional relationships in science and technology, new series, group III: crystal and solid state physics. In: J. B. GOODENOUGH, J. M. L. **Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds**. Berlin: Springer, 1970. p. 126.
  26. GOU, G.; RONDINELLI, J. M. Piezoelectricity across a strain-induced isosymmetric ferri-to-ferroelectric transition. **Advanced Materials Interface**, 2014. 1400042.
  27. BATTLE, P. D. et al. Spin-glass behavior in  $Sr_2FeRuO_6$  and  $BaLaNiRuO_6$ : a comparison with antiferromagnetic  $BaLaZnRuO_6$ . **Journal Solid State Chemistry**, 1989. 281-293.
  28. WIEBE, C. R. et al. Frustration-driven spin freezing in the  $S^{1/4} 1/2$  fcc perovskite  $Sr_2MgReO_6$ . **Physical Review B**, 2003. 134410.
  29. BENEDEK, N. A.; FENNIE, C. J. Why are there so few perovskite ferroelectrics? **Journal of Chemistry C**, 2013. 13339-13349.
  30. DHAHRI, A.; DHAHRI, E.; HLIL, E. K. Structural and magnetotransport properties of the Si doped B-site in  $La_{0.6}Gd_{0.1}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Si_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) manganite. **Journal of Alloys and Compounds**, 2017. 169-174.
  31. LI, M. et al. A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ . **Nature Materials**, 2014. 31-35.
  32. TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Curr. Opin. Solid State Materials Science**, 2001. 381-387.
  33. S.W. CHEONG, M. M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature Materials**, 20017. 13-20.
  34. RHAZOUANI, O. E.; BENYOUSSEF, A.; KENZ, A. E. Phase diagram of the double perovskite  $Sr_2CrReO_6$ : Effective-field theory. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 377, 2015. 319-324.
  35. FONTCUBERTA, J. et al. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 98, 2002. 242-245.
  36. KATO, H. et al. **Applied Physical Letter**, 2002. 328.
  37. MAJEWSKI, P. et al. **Applied Physical Letter**, 2005. 202503.
  38. KROCKENBERGER, Y. et al. **Applied Physical Letter**, 2007. 020404.
  39. LEE, K. W.; PICKETT, W. E. **Physical Review B**, 2008. 115101.
  40. RHAZOUANI, O. E.; A. BENYOUSSEF; ELKENZ, A. Phase diagram of the double perovskite  $Sr_2CrReO_6$ : Effective-field theory. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 377, 2015. 319-324.
  41. KATO, H. et al. Structural and electronic properties of the ordered double perovskites  $A_2MReO_6$  ( $A=Sr, Ca$ ;  $M=Mg, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ). **Physical Review B**, 69, 2004. 184412.

42. TERESA, J. M. D. et al. Investigation of the high Curie temperature in Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub>. **Physical Review B**, 71, 2005. 092408.
43. TERESA, J. M. D. et al. Magnetization of Re-based double perovskites: Noninteger saturation magnetization disclosed. **Applied Physics Letter**, 90, 2007. 252514.
44. MICHALIK, J. M. et al. Temperature dependence of magnetization under high fields in Re-based double perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 19, 2007.
45. BLASCO, J. et al. Effects of the lanthanide addition to the Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub> double perovskite. **Physical Review B**, 76, 2007. 144402.
46. ORLANDO, M. T. D. et al. Effects of yttrium doping in ordered double perovskite Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, 687, 2016. 463-469.
47. COMPANY, S. S. **Sandmeyer Steel Company**. Disponível em: <<https://www.sandmeyersteel.com/images/316-316l-317l-spec-sheet.pdf>>. Acesso em: 22 Janeiro 2019.
48. STAL. [www.stal.com.cn/pdf/316316l317317l.pdf](http://www.stal.com.cn/pdf/316316l317317l.pdf). Acesso em: 25 Fevereiro 2019.
49. PRASAD, K. et al. Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities. **Materials**, 10, n. 884. 1-33.
50. YANG, K.; REN, Y. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, 11, n. 1.
51. SKOTNICOVÁ, K.; KURSA, M.; SZURMAN, I. **POWDER METALLURGY**. Ostrava: University Textbook. Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, VŠB - TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA, 2014. 159 p. Disponível em: <[http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory\\_FMMI\\_ENG/AEM/Powder%20Metallurgy.pdf](http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory_FMMI_ENG/AEM/Powder%20Metallurgy.pdf)>.
52. MORO, N.; AURAS, A. **Prof. Noberto Moro**. Florianópolis: Cefet-SC, 2007. Disponível em: <<http://norbertocefetsc.pro.br/downloads/metallurgiadopo.pdf>>. Acesso em: 25 Janeiro 2019.
53. PÓ, G. S. D. M. D. **A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. 1ª. ed. [S.l.]: METALLUM EVENTOS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS, 2009. 320 p. ISBN ISBN 978-85-62404-00-9.
54. CALLISTER, W. D. **Ciências Engenharia de Materiais**. [S.l.]: LTC, 2007. ISBN ISBN 8521615957.
55. FREITAS, M. et al. Preparação e caracterização de materiais compósitos SiC/caulim/Al via “squeeze-casting”. **Cerâmica**, 55, 2009. 271-280. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v55n335/v55n335a06.pdf>>.
56. MOURISCO, A. J. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE MATRIZ DE ALUMÍNIO 1100 COM PARTÍCULAS DE SiC POR METALURGIA DO PÓ**. São Paulo: IPEN: Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, 1995. 101 p. Disponível em: <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Aroldo%20Jose%20Mourisco\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Aroldo%20Jose%20Mourisco_M.pdf)>.
57. MINES, R. A. W.; WORRALL, C. M.; GIBSON, A. G. The static and impact behaviour of polymer composite sandwich beams. **Composites**, 1994.
58. CASATI, R.; VEDANI, M. Metal Matrix Composites Reinforced by. **Metals**, 4, 2014. 65-83.
59. LEVASHOV, E.; KURBATKINA, V.; ALEXANDR, Z. Improved Mechanical and Tribological Properties of Metal-Matrix Composites Dispersion-Strengthened by Nanoparticles. **Materials**, 3, 2010. 97-109. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/3/1/97/htm>>.

60. U.S. CONGRESS, O. O. T. A. **Advanced Materials by Design**. Washington: U.S. Government Printing Office, 1998. 332 p. ISBN OTA-E-351.
61. NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; BUSCHINELLI, A. J. A. Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing. **Cerâmica**, 49, 2003. 178-198.
62. ZANIN, H. **Divulgação Científica por Hudson Zanin**. Disponível em: <<http://hudsonzanin.blogspot.com/2012/06/microscopio-eletronico-de-varredura-mev.html>>. Acesso em: 20 Janeiro 2019.
63. STOKES, D. J. **Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP- ESEM)**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd , 2008. ISBN Online ISBN:9780470758731.
64. REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. New York: Cambridge University Press, 2005. 7-20 p. ISBN Online ISBN 9780511610561.
65. EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy**. [S.l.]: Springer US, 2005. ISBN ISBN 978-0-387-25800-3.
66. INSTITUTO de Física da Universidade de São Paulo - USP. **Laboratório de Filmes Finos**. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em: 15 Janeiro 2019.
67. DUVERT, M. et al. Training of students in microscopy studies of normal and pathological structures: a practical course. In: ROSEI, W. **Science Technology and Education of Microscopy: An Overview**. Madrid: FORMATEX, v. 1, 2003. p. 802-816. ISBN ISBN 978-84-607-6698-5.
68. DEM. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Campus de Ilha Solteira. **UNESP - Campus de Ilha Solteira**. Disponível em: <[http://www.dem.feis.unesp.br/maprotec/3aula\\_mev.pdf](http://www.dem.feis.unesp.br/maprotec/3aula_mev.pdf)>. Acesso em: 15 Janeiro 2019.
69. MIT. Prism Web Server Homepage. **Massachusetts Institute of Technology - MIT**. Disponível em: <<http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf>>. Acesso em: 12 Fevereiro 2019.
70. FERNANDES, J. S.; APPOLONI, C. R.; FERNANDES, C. P. Determination of the Representative Elementary Volume for the study of sandstones and siltstones by X-Ray microtomography. **Materials Research**, 15, 2012. 662-670.
71. SKYSCAN 1072 manual. Disponível em: <[https://uahost.uantwerpen.be/mct/SKYSCAN/SKYSCAN\\_manuals/1072\\_manual.pdf](https://uahost.uantwerpen.be/mct/SKYSCAN/SKYSCAN_manuals/1072_manual.pdf)>. Acesso em: 26 Janeiro 2019.
72. KG, I. I. W. G. & C. iWP innovative Werkstoffprüfung GmbH & Co. KG - Youtube. **Youtube**. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=-orzjvzHBUC>>. Acesso em: 26 Janeiro 2019.
73. QUORA. Quora. **Quora.com**. Disponível em: <<https://www.quora.com/Why-soft-magnetic-material-is-used-in-transformer>>. Acesso em: 25 Janeiro 2019.
74. ASTM. **ASTM E9-09 Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature**. [S.l.], p. 9. 2018.
75. OLIVEIRA, L. A. **Estudo da Sinterização do aço inox 316L reforçado com 3% carbeto de tântalo – TaC**. Natal: UFRN: Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais, 2008. 69 p.
76. GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós – fundamentos e aplicações**. Natal: UFRN Editora Universitária, 1995.
77. SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e

- relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, 44, 1998.
78. FUSÃO, D. **Estudo da extração de ligantes e da sinterização assistidas por plasma de peças produzidas por moldagem de pós por injeção**. Florianópolis: UFSC: Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, 2007. 130 p.
  79. BAGHERISERESHKI, E. **Master Thesis**: Carbonation Kinetics of SrO By CO<sub>2</sub> for Solar Thermochemical Energy Storage. Corvallis: Oregon State University, 2016. 29 p.  
Disponível em:  
<[https://ir.library.oregonstate.edu/concern/graduate\\_thesis\\_or\\_dissertations/s1784r03r](https://ir.library.oregonstate.edu/concern/graduate_thesis_or_dissertations/s1784r03r)>.
  80. P/M Pós Metálicos Especiais. **P/M Pós Metálicos Especiais**. Disponível em:  
<<http://www.posmetalicos.com.br/>>. Acesso em: 22 Janeiro 2019.
  81. SU, S. S.; CHANG, I. Review of Production Routes of Nanomaterials. In: BRABAZON, D., et al. **Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study Approach**. [S.l.]: Springer International Publishing, Cap. 2, p. 16. ISBN 978-3-319-56978-9.
  82. BRUKER. Bruker. **Bruker**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance/overview.html>>. Acesso em: 26 Janeiro 2019.
  83. AVALLE, M.; BELINGARDI, G.; IBBA, A. Mechanical models of cellular solids: Parameters identification from experimental tests. **International Journal of Impact Engineering**, 34, 2007. 3-27.
  84. PERONI, L. et al. Investigation of the mechanical behaviour of AISI 316L stainless steel syntactic foams at different strain-rates. **Composites: Part B**, 2014. 430-442.
  85. DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
  86. FAVA, F. F. et al. A quantum-mechanical investigation of the electronic and magnetic-properties of CaMnO<sub>3</sub> perovskite. **Journal of Physics Condensed Matter**, 1997. 489-498.